

AMANDA ARAUJO DE FRANÇA

**APROVEITAMENTO DAS CINZAS DE CASCAS DE ARROZ COMO  
MATÉRIA-PRIMA PARA O PREPARO DE CARVÃO ATIVADO E DE  
FERTILIZANTES MINERAIS DE SILÍCIO E POTÁSSIO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Paraná (UFPR), como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Dr. Antonio Salvio Mangrich

Área de concentração: Química Inorgânica

Março

2014

---

F814a

França, Amanda Araujo de

Aproveitamento das cinzas de cascas de arroz como matéria-prima para o preparo de carvão ativado e de fertilizantes minerais de silício e potássio / Amanda Araujo de França. – Curitiba, 2014.

114f. : il. color. ; 30 cm.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Exatas, Programa de Pós-graduação em Química, 2014.

Orientador: Antonio Salvio Mangrich.

Bibliografia: p. 95-109.

1. Fertilizantes potássicos. 2. Silício - Adubos e fertilizantes. 3. Arroz. I. Universidade Federal do Paraná. II. Mangrich, Antonio Salvio. III. Título.

CDD: 633.18

---

## TERMO DE APROVAÇÃO


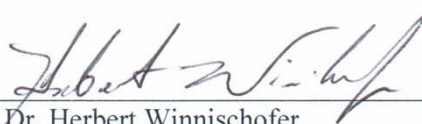
**APROVEITAMENTO DAS CINZAS DE CASCAS DE ARROZ COMO MATÉRIA-PRIMA  
PARA O PREPARO DE CARVÃO ATIVADO E DE FERTILIZANTES MINERAIS DE  
SILÍCIO E POTÁSSIO**

por

AMANDA ARAUJO DE FRANÇA

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de  
Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química,  
pela Comissão Examinadora composta por:

Orientador:

  
Prof. Dr. Antonio Salvio Mangrich  
Dep. de Química – UFPR  
Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Regina Sandra Veiga Nascimento  
Instituto de Química – UFRJ  
Prof. Dr. Herbert Winnischofer  
Dep. de Química – UFPR

Curitiba, 10 de março de 2014.

A minha mãe, meu pai e minha irmã.

“Por vezes sentimos que aquilo que fazemos não é senão uma gota de água no mar. Mas o mar seria menor se lhe faltasse uma gota”.

(Madre Teresa de Calcuta)

“Odiei as palavras e as amei, e espero tê-las usado direito.”

(Markus Suzak - *A menina que roubava livros*)

## AGRADECIMENTOS

Agradeço ao prof. Dr. Antonio Salvio Mangrich pela acolhida, orientação, investimento e apoio constante para a realização deste trabalho.

Aos professores Dra. Regina Sandra Veiga Nascimento do Instituto de Química da UFRJ/ Rio de Janeiro, RJ, e Dr. Herbert Winnischofer do Departamento de Química da UFPR / Curitiba, PR, pela gentileza no aceite de compor a Banca Examinadora e por suas contribuições. Ao prof. Dr. Herbert Winnischofer, agradeço também à correção do meu projeto de mestrado, relatório anual e relatório de qualificação, muito obrigada por todo o acompanhamento e tempo despendido durante etapas importantes da realização deste trabalho.

Ao prof. Dr. Gilberto Abate do Departamento de Química da UFPR, pelo aceite em compor a banca do exame de qualificação e pelas contribuições dadas.

Ao prof. Dr. Patricio Peralta-Zamora por toda a ajuda na análise dos dados deste trabalho.

Aos professores e funcionários do Departamento de Química da UFPR, por toda ajuda e disponibilização de equipamentos.

Ao aluno Roger Borges do programa de pós-graduação de Química da UFPR, por toda a colaboração para a realização deste trabalho.

Aos professores, funcionários e alunos do Departamento de Solos da UFPR, por toda a ajuda, colaboração e amizade. Agradeço principalmente ao prof. Dr. Volnei Pauletti, ao prof. Dr. Antônio Carlos Vargas Motta, à laboratorista Maria Aparecida de Carvalho Santos e às alunas da pós-graduação: Giovana Clarice Pogere, Leticia de Pierri e Araújo Hulmann Batista.

À toda a equipe do Laboratório de análise de minerais e rochas, LAMIR/ UFPR, em especial ao prof. Dr. José Manoel dos Reis Neto, por disponibilizar toda a infraestrutura de seus laboratórios em apoio à pesquisa da Universidade.

Ao prof. Dr. Eduardo Chemas Hindi do Departamento de Geologia da UFPR, por sua disponibilidade e idéias dadas à realização deste trabalho.

A Prof. Dra. Rosane da Silva San Gil e ao Dr. Leandro Bandeira Borré, pelas análises de ressonância magnética nuclear.

Ao Prof. Dr. André Vitos Chaves de Andrade da Universidade Estadual de Ponta Grossa por toda a ajuda.

À Empresa Arroz Urbano Agroindustrial Ltda, pelo fornecimento da matéria-prima utilizado neste trabalho.

À Universidade Federal do Paraná (UFPR), pela acolhida.

À Universidade Federal de Viçosa (UFV-MG), seus professores e funcionários, por todas as oportunidades e apoio dado no início de minha formação científica.

Aos amigos do laboratório LABPPAM – Laboratório de Processos e Projetos Ambientais (DQ/UFPR), em especial Estela, Juliana, Laieli, Liliam, Marta e Priscila, pela ajuda e amizade.

Aos colegas e amigos do Departamento de Química (UFPR), em especial Karen, Patricia e Roger.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão de bolsa de estudo.

Ao Martin Ulrich Seltsmann, por todo companheirismo, paciência e apoio, e por sempre acreditar em mim.

À minha família por todo o amor, apoio e estímulo.

## SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	v
SUMÁRIO .....	vii
INDICE DE TABELAS .....	x
LISTA DE SIGLAS E ABREVIACÕES .....	xiv
RESUMO .....	xv
ABSTRACT.....	xvi
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>2</b>
2.1. Geração de resíduos agroindustriais e o meio ambiente .....	2
2.2. A agroindústria do arroz .....	6
2.3. A cinza da casca do arroz .....	11
2.4. O mercado de fertilizantes .....	13
2.5. Potássio .....	16
2.6. Silício .....	19
2.7. Carvão ativado .....	24
<b>3. OBJETIVO .....</b>	<b>28</b>
3.1. Objetivo Geral .....	28
3.2. Objetivos Específicos .....	28
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>29</b>
4.1. Cinza da Casca de Arroz .....	29
4.2. Análise quantitativa das fases .....	29
4.3. Obtenção da sílica a partir das cinzas de cascas de arroz .....	30
4.4. Quantificação do conteúdo de sílica obtido .....	31
4.5. Planejamento fatorial e análises estatísticas .....	32
4.6. Síntese de fertilizantes minerais fonte de silício e potássio .....	33
4.6.1. Síntese hidrotérmica .....	33
4.6.2. Síntese mecanoquímica .....	34
4.7. Ensaios de liberação dos fertilizantes .....	35
4.8. Preparo dos carvões ativados .....	36
4.9. Caracterizações das matérias-primas e produtos: .....	38
4.9.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) .....	38
4.9.2. Fluorescência de Raios X (XRF) .....	38
4.9.3. Difração de Raios X (XRD) .....	38



4.9.4.	Termogravimetria (TGA) e Análise Térmica Diferencial (DTA).....	38
4.9.5.	Espectroscopia no Infravermelho Médio por Transformada de Fourier (FTIR) por Transmitância e por Reflectância Difusa (DRIFT) .....	38
4.9.6.	Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR) .....	39
4.9.7.	Ressonância Magnética Nuclear (NMR).....	39
4.9.8.	Espectrometria por dispersão de energia de raios X (EDS) .....	40
4.9.9.	Medida de área superficial – Método BET.....	40
<b>5.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>41</b>
5.1.	Caracterização da matéria-prima: Cinza da Casca do Arroz (CCA) .....	41
5.1.1.	Fluorescência de Raios X (XRF) .....	41
5.1.2.	Difração de Raios X (XRD) .....	41
5.1.3.	Quantificação das fases .....	42
5.1.4.	Espectroscopia no Infravermelho Médio por Transformada de Fourier (FTIR).....	44
5.1.5.	Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR) .....	45
5.1.6.	Ressonância magnética nuclear (NMR) .....	47
5.1.7.	Termogravimetria (TGA) e Análise térmica diferencial (DTA).....	48
5.1.8.	Microscopia eletrônica de varredura (SEM) .....	49
5.1.9.	Espectrometria por dispersão de energia de raios X (EDS) .....	50
5.2.	Quantificação da sílica obtida a partir de cinzas das cascas de arroz .....	51
5.3.	Análise estatística .....	52
5.3.1.	Análise de variância e teste de Tukey para comparação das médias .....	52
5.4.	Fertilizante fonte de silício e potássio sintetizado por reação hidrotérmica .....	53
5.4.1.	Ensaio preliminar de liberação de potássio .....	53
5.4.2.	Fluorescência de Raios X (XRF) .....	54
5.4.3.	Difração de Raios X (XRD) .....	54
5.4.4.	Espectroscopia no Infravermelho Médio por Transformada de Fourier (FTIR).....	55
5.4.5.	Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR) .....	57
5.4.6.	Ressonância Magnética Nuclear (NMR).....	57
5.4.7.	Termogravimetria (TGA) e Análise térmica diferencial (DTA).....	59
5.4.8.	Microscopia eletrônica de varredura (SEM) .....	59
5.4.9.	Espectrometria por dispersão de energia de raios X (EDS) .....	60
5.5.	Fertilizante sintetizado por reação mecanoquímica: Rota 1 .....	61
5.5.1.	Ensaio preliminar de liberação de potássio .....	61
5.5.2.	Difração de Raios X (XRD) .....	62

5.5.3.	Espectroscopia no Infravermelho Médio por Transformada de Fourier (FTIR)	63
5.5.4.	Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR) .....	65
5.5.5.	Ressonância Magnética Nuclear (NMR) .....	65
5.5.6.	Termogravimetria (TGA) e Análise térmica diferencial (DTA) .....	67
5.5.7.	Microscopia eletrônica de varredura (SEM). .....	68
5.5.8.	Espectrometria por dispersão de energia de raios X (EDS) .....	69
5.6.	Fertilizante sintetizado por reação mecanoquímica : Rota 2	70
5.6.1.	Ensaio preliminar de liberação de potássio .....	70
5.6.2.	Difração de Raios X (XRD) .....	71
5.6.3.	Espectroscopia no Infravermelho Médio por Transformada de Fourier (FTIR)	72
5.6.4.	Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR) .....	74
5.6.5.	Ressonância Magnética Nuclear (NMR) .....	75
5.6.6.	Termogravimetria (TGA) e Análise térmica diferencial (DTA) .....	76
5.6.7.	Microscopia Eletrônica de varredura (SEM) .....	77
5.6.8.	Espectrometria por dispersão de energia de raios X (EDS) .....	78
5.7.	Ensaio de liberação dos fertilizantes fontes de silício e potássio	79
5.8.	Carvão ativado	82
5.8.1.	Difração de Raios X (XRD) .....	82
5.8.2.	Espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) .....	83
5.8.3.	Espectroscopia de Ressonância Paramagnética (EPR) .....	85
5.8.4.	Ressonância Magnética Nuclear (NMR) .....	86
5.8.5.	Termogravimetria (TGA) e Análise térmica diferencial (DTA) .....	88
5.8.6.	Microscopia eletrônica de varredura (SEM) .....	88
5.8.7.	Espectrometria por dispersão de energia de raios X (EDS) .....	89
5.8.8.	Avaliação pelo método BET .....	90
<b>6.</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES</b> .....	<b>92</b>
<b>7.</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>95</b>
<b>ANEXO 1</b>	.....	<b>110</b>

## INDICE DE TABELAS

Tabela 1. Produção de arroz nas safras 2011/2012 e 2012/2013 para os cinco principais estados produtores brasileiros. (CONAB, 2013). .....	7
Tabela 2. Análise elementar por XFR da cinza da casca do arroz .....	41
Tabela 3. Análise quantitativa das fases da sílica da CCA, obtido pelo refinamento de Ritveld. ....	43
Tabela 4. Ressonância magnética nuclear do $^{29}\text{Si}$ da CCA.....	48
Tabela 5. Análise de EDS da CCA. ....	51
Tabela 6. Parâmetros de análise de variância .....	52
Tabela 7. Teste de Tukey para as médias de rendimento de produção de sílica (g), referentes às três repetições. Médias seguidas pelas mesmas letras, minúsculas nas colunas e maiúsculas nas linhas, não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey (95 %).....	53
Tabela 8. Resultados obtidos em ensaio preliminar de liberação de potássio em água para os fertilizantes FERT1 e FERT2.....	53
Tabela 9. Análise elementar do fertilizante FERT2 por XRF. ....	54
Tabela 10. $^{29}\text{Si}$ NMR do fertilizante FERT2.....	58
Tabela 11. Análise de EDS do fertilizante FERT2.....	60
Tabela 12. Resultados do ensaio preliminar de liberação de potássio para os fertilizantes FERT3, FERT4 e FERT5. ....	61
Tabela 13. $^{29}\text{Si}$ NMR dos fertilizantes FERT4 e FERT5 e da sílica.....	67
Tabela 14. Análise elementar por EDS dos fertilizantes FERT4 e FERT5 e de seus precursores, sílica e KCl.....	70
Tabela 15. Resultados do ensaio preliminar de liberação de potássio para os fertilizantes FERT6, FERT7 e FERT8. ....	71
Tabela 16. $^{29}\text{Si}$ NMR do fertilizante FERT7 e da sílica. ....	76
Tabela 17. Análise elementar por EDS do fertilizante FERT7. ....	78
Tabela 18. Análise elementar por EDS dos carvões ativados 1 (CAT1) e 2 (CAT2). ....	90
Tabela 19. Valores da área superficial BET, volume e tamanho de poros dos carvões ativados 1 e 2. ....	90

## ANEXO 1

Tabela 1. 1. Quantificação da sílica precipitada e rendimento de extração a partir da CCA, obtidos em diferentes tempos de reação e concentrações de solução de KOH. ....	110
Tabela 1. 2. Resultado da análise espectrométrica de emissão atômica dos extratos aquosos dos ensaios de liberação do fertilizante 2.....	111
Tabela 1. 3. Resultado da análise espectrométrica de emissão atômica dos extratos aquosos dos ensaios de liberação do fertilizante FERT4.....	112
Tabela 1. 4. Resultado da análise espectrométrica de emissão atômica dos extratos aquosos dos ensaios de liberação do fertilizante FERT5.....	113
Tabela 1. 5. Resultado da análise espectrométrica de emissão atômica dos extratos aquosos dos ensaios de liberação do fertilizante FERT7.....	114

## INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Impactos negativos dos resíduos gerados na agroindústria (IPEA, 2012). ....	3
Figura 2. Impactos positivos dos resíduos gerados na agroindústria (IPEA, 2012).....	5
Figura 3. Produção de arroz em casca por países (FAO, 2013).....	7
Figura 4. Etapas do processo de beneficiamento de arroz (Urbano Agroindustrial Ltda., 2013). ....	8
Figura 5. Consumo mundial de fertilizantes (IFA, 2013).....	14
Figura 6. Consumo de fertilizantes nos 5 principais países consumidores (IFA, 2013). ....	14
Figura 7. Formação de minerais de argila 1:1 e gibbsite $[Al(OH)_3]_n$ em solos tropicais devido as intensas chuvas e a grande solubilidade do ácido silícico em água. Adaptado de MacBride, 1994. ...	20
Figura 8. Principais transformações/processos responsáveis por influenciar a concentração de silício na solução do solo (Adaptado de Savant et al., 1997) .....	21
Figura 9. Dissociação do silicato de cálcio na solução do solo com o correspondente consumo de prótons ( $H^+$ ).....	22
Figura 10. As cinzas das cascas de arroz .....	29
Figura 11. Diagrama para a obtenção de silicato de potássio a partir da CCA. ....	30
Figura 12. Diagrama para a precipitação da sílica a partir da solução de silicato de potássio. ....	31
Figura 13. Sílica precipitada obtida a partir da solução de silicato de potássio.....	32
Figura 14. Diagrama para a síntese hidrotérmica dos fertilizantes FERT1 e FERT2. ....	33
Figura 15. Diagrama para a síntese mecanoquímica dos fertilizantes FERT3, FERT4 e FERT5 pela rota 1. ....	35
Figura 16. Diagrama para a síntese mecanoquímica dos fertilizantes FERT6, FERT7 e FERT8 pela rota 2. ....	35
Figura 17. Diagrama das etapas de preparação dos carvões ativados CAT1 e CAT2.....	37
Figura 18. Difrátograma de raios X de pó da CCA. As barras azuis na parte inferior da figura representam os picos de XRD da cristobalita, descrito por Pluth et al., 1985, padrão de referência do Centro Internacional de Dados de Difração (ICDD). ....	42
Figura 19. Refinamento pelo método de Rietveld para a CCA. ....	43
Figura 20. Espectro de FTIR por transmitância da amostra de CCA, obtido em pastilha de KBr. ....	44
Figura 21. Espectro de FTIR por reflectância difusa da CCA .....	45
Figura 22. Espectro de EPR da amostra sólida de CCA obtido temperatura ambiente.....	46
Figura 23. Ressonância magnética nuclear do $^{29}Si$ da CCA. ....	47
Figura 24. Curvas de TGA e DTA da CCA em atmosfera de ar sintético.....	49
Figura 25. Micrografia eletrônica de varredura da CCA em diferentes magnificações: (a)65x; (b)100x; (c)140x e; (d)350x, detalhando as características típicas do material.....	50
Figura 26. Micrografia da CCA com análise por EDS, em magnificação de 200x. ....	51
Figura 27. Quantificação da sílica precipitada em gramas e rendimento de extração em porcentagem, obtidos em diferentes tempos de reação e concentrações de solução de KOH.....	52

Figura 28. Difratoograma de raios X de pó do fertilizante FERT2. As barras azuis na parte inferior da figura representam os picos da XRD do aluminossilicato hidratado, conhecido como kalsilita, descrito por Kosorukov & Nadel, em 1985, padrão de referência do ICDD.....	55
Figura 29. Espectro de FTIR do fertilizante FERT2 obtido em pastilha de KBr.....	56
Figura 30. Espectro de FTIR por reflectância difusa do fertilizante FERT2.....	56
Figura 31. Espectro de EPR do fertilizante FERT2 obtido em temperatura ambiente .....	57
Figura 32. Espectro de $^{29}\text{Si}$ NMR do fertilizante FERT2.....	58
Figura 33. Curvas de TGA e DTA do fertilizante FERT2 em atmosfera de ar sintético .....	59
Figura 34. Micrografia eletrônica de varredura do fertilizante FERT2 em duas magnificações: (a)2000x e (b)7000x, detalhando as características típicas do material. ....	60
Figura 35. Micrografia do fertilizante FERT2 com análise por EDS, em magnificação de 100x.....	60
Figura 36. Difratoograma de raios X de pó dos fertilizantes FERT4 e FERT5, do sal KCl e da sílica precipitada. Os picos identificados pelo n° 1 são característicos do sal KCl (Barrett & Wallace, 1954) e os n° 2 são típicos do sal $\text{K}_2\text{SO}_4$ , (Martin & McCarthy, 1991).....	62
Figura 37. Espectros de FTIR da sílica e dos fertilizantes FERT4 e FERT5, obtidos com pastilha de KBr. ....	64
Figura 38. Espectro de FTIR por reflectância difusa da sílica e dos fertilizantes FERT4 e FERT5.....	64
Figura 39. Espectros de EPR da sílica precipitada e dos fertilizantes FERT4 e FERT5 obtidos em temperatura ambiente. ....	65
Figura 40. $^{29}\text{Si}$ NMR dos fertilizantes FERT4 e FERT5 e da sílica. ....	66
Figura 41. Curvas de TGA e DTA das amostras de: (a) sílica precipitada; (b) KCl; (c) FERT4 e (d) FERT5 em atmosfera de ar sintético. ....	67
Figura 42. Micrografia eletrônica de varredura das amostras (i) sílica precipitada; (ii) KCl; (iii) FERT4 e (iv) FERT5, detalhando as características dos materiais.....	69
Figura 43. Micrografia dos fertilizantes (a)FERT4 e (b) FERT5 indicando a localização dos pontos da análise elementar por EDS.....	70
Figura 44. Difratoograma de raios X de pó do fertilizante FERT7 e de suas matérias primas: KCl, sílica precipitada e $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Os picos identificados pelo n° 1 são característicos do sal KCl e os de n° 2 são típicos do sal $\text{K}_2\text{SO}_4$ .....	71
Figura 45. Difratoograma em barras do fertilizante FERT7 e dos padrões de KCl (Barret & Wallace, 1954) e $\text{KAlCl}_2\text{O}$ (Kuznetsov et al., 1973).....	72
Figura 46. Espectro de FTIR do fertilizante FERT7 e de suas matérias primas: sílica precipitada e $\text{Al}(\text{OH})_3$ , obtidos com pastilha de KBr. ....	73
Figura 47. Função Kubelka-Munk do espectro de FTIR por reflectância difusa da sílica e do fertilizante FERT7 .....	74
Figura 48. Espectros de EPR do fertilizante FERT7 e de suas matérias primas: sílica precipitada e $\text{Al}(\text{OH})_3$ . ....	75
Figura 49. $^{29}\text{Si}$ NMR do fertilizante FERT7 e da sílica.....	76
Figura 50. Curvas de TGA e DTA de amostra do fertilizante FERT7 feita em atmosfera de ar sintético. ....	77
Figura 51. Micrografia eletrônica de varredura do fertilizante FERT7, em diferentes magnificações ..	77

Figura 52. Micrografia do fertilizante FERT7 indicando a localização dos pontos da análise elementar por EDS.....	78
Figura 54. Estrutura do mineral kalsilita ( $\text{KAlSiO}_4$ ), mostrando a valência eletrostática de ligações químicas (adaptado de GATTA et al., 2011).....	80
Figura 53. Curva de solubilização do fertilizante FERT2 em três meios: água destilada, HCl ( $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ) e ácido cítrico ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ), para os elementos analisados: (a)Si; e (b)K.....	80
Figura 55. Curva de solubilização do fertilizante FERT4 em três meios: água destilada, HCl ( $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ) e ácido cítrico ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ), para os elementos analisados: (a)Si; e (b)K.....	81
Figura 56. Curva de solubilização do fertilizante FERT5 em três meios: água destilada, HCl ( $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ) e ácido cítrico ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ), para os elementos analisados: (a)Si; e (b)K.....	81
Figura 57. Curva de solubilização do fertilizante FERT7 em três meios: água destilada, HCl ( $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ) e ácido cítrico ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ), para os elementos analisados: (a)Si; e (b)K.....	82
Figura 58. Difractogramas de XRD das amostras do resíduo de CCA retido no filtro (CCA filtro) e dos carvões ativados 1 (CAT1) e 2 (CAT2).....	83
Figura 59. . Espectro de FTIR das amostras do resíduo de CCA retido no filtro (CCA filtro) e dos carvões ativados 1 (CAT1) e 2 (CAT2).....	84
Figura 60. Espectros de FTIR por reflectância difusa da CCA retida no filtro (CCA filtro) e dos carvões ativados CAT1 e CAT2. ....	85
Figura 61. . Espectros de EPR das amostras do resíduo de CCA retido no filtro (CCA filtro) e dos carvões ativados 1 (CAT1) e 2 (CAT2).....	86
Figura 62. $^{13}\text{C}$ NMR das amostras de CCA, resíduo de CCA retido no filtro (CCA Filtro) e carvões ativados 1 (CAT1) e 2 (CAT2).....	87
Figura 63. Curvas de TGA e DTA para os carvões ativados: (a) CAT1 e (b) CAT2. ....	88
Figura 64. Micrografia eletrônica de varredura das amostras: (i) CAT1 e (ii)CAT2 .....	89
Figura 65. Micrografia do carvão ativado 1 com análise por EDS. ....	89
Figura 66. Micrografia do carvão ativado 2 com análise por EDS. ....	90

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIações

ABIAP : Associação Brasileira das Indústrias do Arroz Parboilizado

ABIB : Associação Brasileira das Indústrias de Biomassa e Energia Renovável

BET : Método para medição de área superficial específica de um material (**B.E.T. Brunauer, Emmett, Telle**)

CAT1 : Carvão ativado preparado por secagem de 1 h da CCA impregnada com KOH, após extração da sílica, submetida a tratamento térmico de ativação de 600 °C / 1 h.

CAT2 : Carvão ativado preparado por secagem de 12 h da CCA impregnada com KOH, após extração da sílica, submetida a tratamento térmico de ativação de 600 °C / 1 h.

CCA : Cinza da Casca de Arroz

CONAB : Companhia Nacional do Abastecimento

CONAMA : Conselho Nacional do Meio Ambiente

CTC : Capacidade de Troca de Cátions

EDS : Espectrometria por dispersão de energia de raios X

EPR : Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica

FAO : Food and Agriculture Organization of the United Nations

FEPAM : Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luiz Roessler

FERT1 : Fertilizante preparado por reação hidrotérmica (70 °C) de  $K_2SiO_3$  extraído da CCA e  $KAlO_2$  produzido de KOH + Al de sucata.

FERT2 : Fert1 submetido a calcinação de 500 °C por 4 h.

FERT3 : Fertilizante preparado por reação mecanoquímica, por 4 h, de KCl +  $SiO_2$  extraída da CCA.

FERT4 : Fertilizante preparado por reação mecanoquímica, por 8 h, de KCl +  $SiO_2$ extraída da CCA.

FERT5 : Fertilizante preparado por reação mecanoquímica, por 12 h, de KCl +  $SiO_2$ extraída da CCA.

FERT6 : Fertilizante preparado por reação mecanoquímica, por 4 h, de KCl +  $SiO_2$ extraída da CCA +  $Al(OH)_3$ .

FERT7 : Fertilizante preparado por reação mecanoquímica, por 8 h, de KCl +  $SiO_2$ extraída da CCA +  $Al(OH)_3$ .

FERT8 : Fertilizante preparado por reação mecanoquímica, por 12 h, de KCl +  $SiO_2$ extraída da CCA +  $Al(OH)_3$ .

FTIR : Espectroscopia no infravermelho médio por transformada de Fourier

IBGE : Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

IFA : International Fertilizer Industry Association

IPEA : Instituto de Pesquisa Econômica e Aplicada

MAPA : Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

NMR : Ressonância magnética nuclear

SEM : Microscopia eletrônica de varredura

TTA : Tratamento térmico de ativação

XFR : Espectrometria de fluorescência de raios X

XRD : Difractometria de raios X

## RESUMO

A cinza da casca de arroz (CCA) é um resíduo produzido em grande quantidade no Brasil e no mundo e, por isso, sua disposição pode tornar-se problemática. Visto que possui alto teor de Si, é importante a realização de estudos para utilização da CCA no preparo de materiais de interesse tecnológico. Neste contexto, foram estudados métodos de aproveitamento da sílica da CCA para a síntese de fertilizantes semissolúveis de Si e K e da parte orgânica para o preparo de carvões ativados. A obtenção da sílica da CCA foi feita por meio de lixiviação alcalina (KOH). Os parâmetros concentração da solução de KOH e tempo de reação foram avaliados, sendo  $6 \text{ mol.L}^{-1}$  e 6 h, os que apresentaram o melhor resultado. A solução de  $\text{K}_2\text{SiO}_3$  gerada na extração foi separada do material sólido por filtração. O fertilizante FERT1 foi sintetizado a partir da reação da solução de  $\text{K}_2\text{SiO}_3$  com solução de  $\text{KAlO}_2$ , produzida por reação de KOH com alumínio de sucata. Parte do FERT1 foi submetida à calcinação ( $500^\circ\text{C}$  / 4h), originando o FERT2. Os outros fertilizantes foram produzidos com uso da sílica precipitada pela adição de solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à solução de  $\text{K}_2\text{SiO}_3$  gerada anteriormente. Os fertilizantes FERT3, FERT4 e FERT5 foram preparados por reação mecanoquímica de KCl com  $\text{SiO}_2$  por 4, 8 e 12 h, respectivamente. Os fertilizantes FERT6, FERT7 e FERT8 foram preparados de forma similar aos anteriormente descritos, porém com adição de  $\text{Al(OH)}_3$  na moagem. Ensaio preliminares de liberação de  $\text{K}^+$  em água foram feitos com os fertilizantes e aqueles, de cada rota, que apresentaram menor liberação foram caracterizados e submetidos a estudos de liberação mais detalhados (FERT2, FERT4, FERT5 e FERT7). O material sólido retido no filtro foi seco em estufa, por 1 ou 12 h, e recebeu tratamento térmico de ativação de  $600^\circ\text{C}$  / 1 h, originando os carvões ativados CAT1 e CAT2. A CCA e os produtos gerados foram caracterizados por XFR; XDR; TGA; DTA; FTIR; DRIFT; NMR, EPR; SEM e EDS. Medidas de área superficial específica (ASE) dos carvões ativados foram feitas pelo método BET. As técnicas utilizadas para a caracterização dos fertilizantes indicaram que o FERT2 possui composição similar ao mineral kalsilita. Além disso, sugeriram que os tratamentos utilizados para síntese do FERT4, FERT5 e FERT7, não promoveram a reação entre as matérias-primas utilizadas. O FERT2 apresentou menor liberação de  $\text{K}^+$  em água, comparado aos outros fertilizantes. Sugere-se que o controle da liberação do  $\text{K}^+$  nos FERT4, FERT5 e FERT7, seja devido ao recobrimento do KCl pela sílica amorfa insolúvel em água. Entre os carvões produzidos, o CAT2 apresentou melhores resultados em relação ao CAT1. A ASE, tamanho e volume de poros obtidos para o CAT2 foram de  $645,0 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $1,92 \text{ \AA}$ , e  $1,85 \text{ cm}^3/\text{g}$ , respectivamente. A síntese de carvão ativado e fertilizantes a partir da CCA parece ser um processo viável de aproveitamento do resíduo, com geração de insumos de considerável interesse econômico.

**Palavras chave:** Cinza de casca de arroz, fertilizante semissolúvel de Si e K, carvão ativado.



## ABSTRACT

Rice husk ash (RHA) is waste produced in large quantities in Brazil and in the world and, therefore, its disposal can become problematic. Because their Si content is high, it is relevant to conduct studies of the use of RHA in the preparation of materials of technological interest. In this context, methods of use of silica from RHA for the synthesis of Si and K semi-soluble fertilizers and the remaining organic part for the preparation of activated carbon were studied. The extraction of silica from RHA was achieved by alkaline leaching (KOH). The parameters concentration of KOH solution and reaction time were evaluated, and the ones that showed the best result were  $6 \text{ mol L}^{-1}$  and 6 h. The generated  $\text{K}_2\text{SiO}_3$  solution in extracting process was separated by filtration of the solid material. The FERT1 fertilizer was synthesized from the reaction of  $\text{K}_2\text{SiO}_3$  solution with  $\text{KAlO}_2$  solution, produced by the reaction of KOH with Al from scrap. A sample of FERT1 was subjected to calcination ( $500^\circ \text{C}$  / 4 hours) to generate the FERT2. Other fertilizers were produced with the precipitated silica originated by addition of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution to the  $\text{K}_2\text{SiO}_3$  solution previously generated. FERT3, FERT4 and FERT5 fertilizers were prepared by mechanochemical reaction of precipitated silica and KCl by 4, 8 and 12 h, respectively. FERT6, FERT7 and FERT8 were prepared similarly to those described above, but with the addition of  $\text{Al}(\text{OH})_3$  on the grind. Preliminary tests of  $\text{K}^+$  release in water were made with fertilizers and those of each route, which showed lower release were characterized and subjected to more detailed studies of release (FERT2, FERT4, FERT5 and FERT7). The solid material retained in the filter was dried in an oven for 1 or 12 h and received activation heat treatment of  $600^\circ \text{C}$  / 1 h, yielding the activated carbon CAT1 and CAT2. The RHA and the products generated were characterized by XFR; XDR, TGA, DTA, FTIR, DRIFT; NMR, EPR, SEM and EDS. Measurements of the surface area of activated carbon were made by the BET method. The techniques used to characterize the fertilizers indicated that FERT2 has a composition similar to that of kalsilite mineral. They also suggested that the treatments used for FERT4, FERT5 and FERT7 synthesis did not cause the reaction between the raw materials used. FERT2 showed a lower percentage of  $\text{K}^+$  release in water, compared to other fertilizers. It is believed that controlling the release of  $\text{K}^+$  in FERT4, FERT5 and FERT7, is caused by the concealment of KCl by amorphous silica that is insoluble in a neutral environment. Among the activated carbon produced, CAT2 showed better results compared to CAT1. The specific surface area, pore size and volume obtained for CAT2 were  $645.0 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $1.92 \text{ \AA}$ , and  $1.85 \text{ cm}^3/\text{g}$ , respectively. The synthesis of activated carbon and fertilizers from RHA seems to be a viable process for use of this waste, generating inputs of considerable economic interest.

**Keywords:** Rice husk ash, semi-soluble fertilizer of silicon and potassium, activated carbon.

## 1. INTRODUÇÃO

A pesquisa visando à transformação e o aproveitamento de resíduos industriais e agrícolas em produtos de interesse comercial exerce um papel cada vez mais relevante no mundo, que tem no agronegócio uma fonte de renda cada vez maior. Isto porque, toda atividade econômica, industrial ou agrícola, gera resíduo e todo resíduo lançado inadequadamente no meio ambiente, constitui-se em impactante ambiental, podendo provocar pequenas ou até grandes alterações no ecossistema local. Por isso, uma alternativa para a minimização de impactos é a recuperação e a reciclagem destes rejeitos, de forma que possam ser reutilizados no próprio processo que lhes deram origem ou em outras tecnologias industriais, deixando assim de ser um resíduo para tornar-se uma matéria-prima.

Diversos resíduos agroindustriais são gerados no Brasil e no mundo e, se bem aproveitados, podem gerar energia ou insumos químicos com valor agregado. A agroindústria do arroz, segmento de grande importância no agronegócio brasileiro e mundial gera grande quantidade de resíduos, sendo o principal a casca do arroz. Estas cascas têm sido queimadas para a obtenção de energia, resultando na geração de cinzas. Este resíduo agrícola, de difícil degradação, se não for descartado ou aproveitado devidamente, constitui fonte de poluição e de contaminação ambiental, além disso, pode afetar diretamente a saúde da população, tornando-se grave problema nas regiões produtoras (ARMESTO *et al.*, 2002).

As cinzas das cascas de arroz (CCA) são consideradas altamente prejudiciais para a saúde humana, devido ao elevado teor de sílica que pode ocasionar, quando de grande exposição, uma infecção pulmonar conhecida como silicose. Esta doença é uma forma de pneumoconiose (doenças pulmonares ocasionadas pelo acúmulo de poeira nos pulmões) causada pela inalação de finas partículas de sílica cristalina e caracterizada por inflamação e cicatrização em forma de lesões nodulares nos lóbulos superiores do pulmão. Um possível caso de silicose foi relatado em trabalhadores que se dedicavam à embalagem e triagem de produtos de CCA (LIU *et al.*, 1996).

A região sul é a principal produtora brasileira de arroz e, por isso, a principal geradora de resíduo desta agroindústria. Considerando a grande disponibilidade das CCA nesta região, e seu baixo custo, o aproveitamento deste resíduo é uma opção bastante atraente. Sua utilização pode representar uma possível alternativa econômica, com possibilidade de geração adicional de um leque de bioprodutos de apreciável valor agregado.

Devido ao fato das CCA conterem expressivo teor de sílica, a utilização deste rejeito na produção de materiais tecnológicos e uso industrial, tem-se mostrado uma proposta

promissora. No entanto, em âmbito mundial, os investimentos neste sentido não podem ser considerados como significativos.

Estudos relativos à fabricação de produtos derivados da CCA, com maior valor agregado, ainda são poucos, comparados ao seu potencial e, praticamente, ainda não existem projetos de exploração desta matéria-prima em larga escala.

Existem, portanto, oportunidades e razões suficientes para o investimento na pesquisa e no desenvolvimento de tecnologias que aproveitem resíduos desta natureza, cuja destinação final, por vezes, é bastante problemática.

Desta maneira, será possível a valoração da CCA, através de seu aproveitamento, devido ao excedente gerado e a qualidade de seus componentes, com isso minimizando o impacto negativo provocado pela deposição correta ou não em aterros ou locais não apropriados. Prado (2003) considera ainda que a reciclagem de resíduos pode transformar-se numa forma de faturamento, ou pelo menos na redução de despesas para a deposição dos resíduos (custos com frete e taxas de deposição).

## **2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1. Geração de resíduos agroindustriais e o meio ambiente**

Um dos desafios que afligem a sociedade moderna é a união do desenvolvimento tecnológico ao desenvolvimento sustentável e a preservação ambiental. Porém, para atender as demandas crescentes da população mundial é inevitável o aumento da produção agrícola e industrial, o que traz como consequência o crescimento da exploração dos recursos naturais, da poluição e a geração de grande quantidade de lixo e resíduos. Esses fatores causam influência sobre aspectos ambientais que, por sua vez, podem gerar impactos indesejáveis (MUNN, 1975 apud SÁNCHEZ, 2006).

Conforme a Resolução Conama nº 001/86 (BRASIL, 1986), em seu Artigo 1º, o conceito de impacto ambiental é considerado como qualquer alteração das propriedades físicas, químicas e biológicas do meio ambiente, causada por qualquer forma de matéria ou energia resultante das atividades humanas que, direta ou indiretamente, afetam:

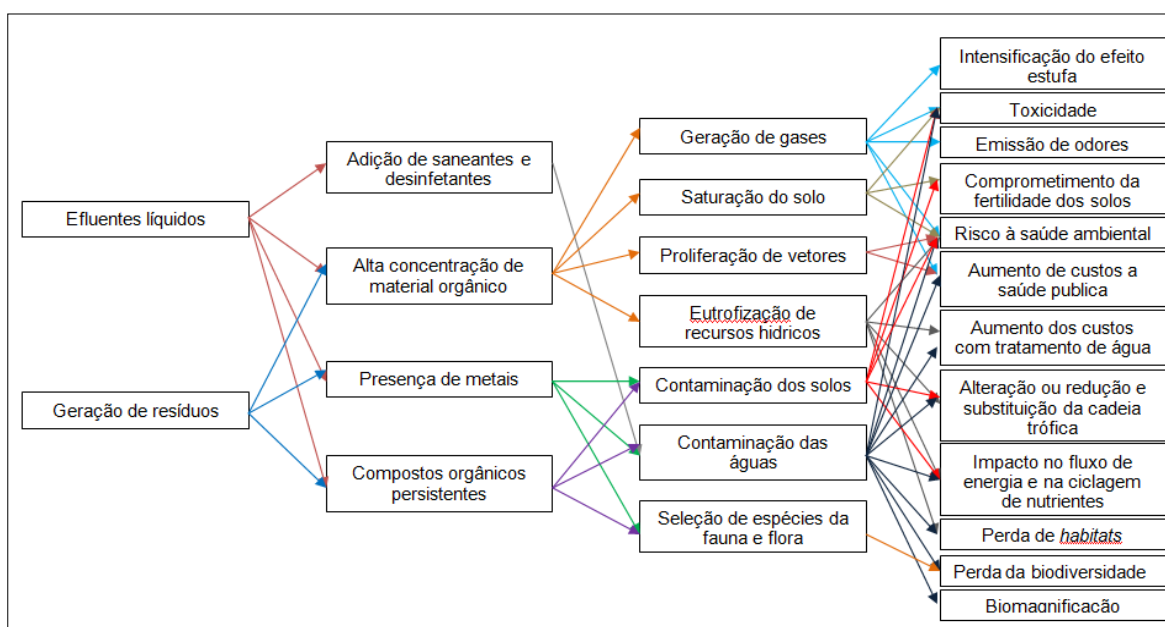
- I – a saúde, a segurança e o bem-estar da população;
- II – as atividades sociais e econômicas;
- III – a biota;
- IV – as condições estéticas e sanitárias do meio ambiente;
- V – a qualidade dos recursos ambientais.

Segundo Spadotto e Ribeiro (2006), a agroindústria constitui um dos principais segmentos da economia brasileira e devido ao seu crescimento aumentam as preocupações em relação à produção de resíduos deste setor que representaram mais de 291 milhões de

toneladas (t) para o ano de 2009. Esses resíduos podem provocar impactos ambientais quando gerenciados e descartados de forma inapropriada, no sentido de gerar “alteração da qualidade ambiental que resulta da modificação de processos naturais ou sociais provocadas por ação humana”, conforme conceito proposto por Sánchez (2006).

Na agricultura e agroindústria, a geração de resíduos está associada ao desperdício no uso de insumos, às perdas entre a produção e o consumo, e aos materiais que, gerados ao longo da cadeia agroindustrial, não possuem valor econômico evidente (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2000).

Os resíduos gerados nestas atividades são potencialmente impactantes ao meio ambiente, caso não sejam devidamente tratados. Os impactos ambientais associados a estes resíduos decorrem da alta geração em termos quantitativos e da lenta degradabilidade em certos casos, e, em outros, da geração de subprodutos que podem ser tóxicos, cumulativos ou de difícil degradação (Figura 1).



**Figura 1.** Impactos negativos dos resíduos gerados na agroindústria (IPEA, 2012).

Como impactos primários da geração de resíduos da agricultura e agroindústria, quando a disposição é feita de forma inapropriada, tem-se a adição excessiva de matéria orgânica no solo, além da adição de metais e de compostos orgânicos persistentes no solo e na água. O acréscimo de matéria orgânica no solo pode provocar como impactos secundários a geração de gases; a saturação do solo; a proliferação de vetores, como de insetos causadores de doenças; e a eutrofização de recursos hídricos, com o consequente crescimento de algas e a diminuição da concentração de oxigênio dissolvido disponível para peixes e outros animais aquáticos. Metais, como o cobre divalente, presentes em alguns agroquímicos utilizados nas lavouras, podem estar presentes nos resíduos gerados,

contribuindo para a contaminação do solo e das águas e, por vezes, podem causar a seleção de espécies.

Cita-se, ainda, como impacto negativo, a presença de compostos orgânicos persistentes nos resíduos gerados. Segundo Frutuoso e Silva (2001), estes compostos, como os inseticidas, possuem origem essencialmente antropogênica, estão associados à fabricação e utilização de compostos químicos e resistem à degradação química, fotolítica e biológica.

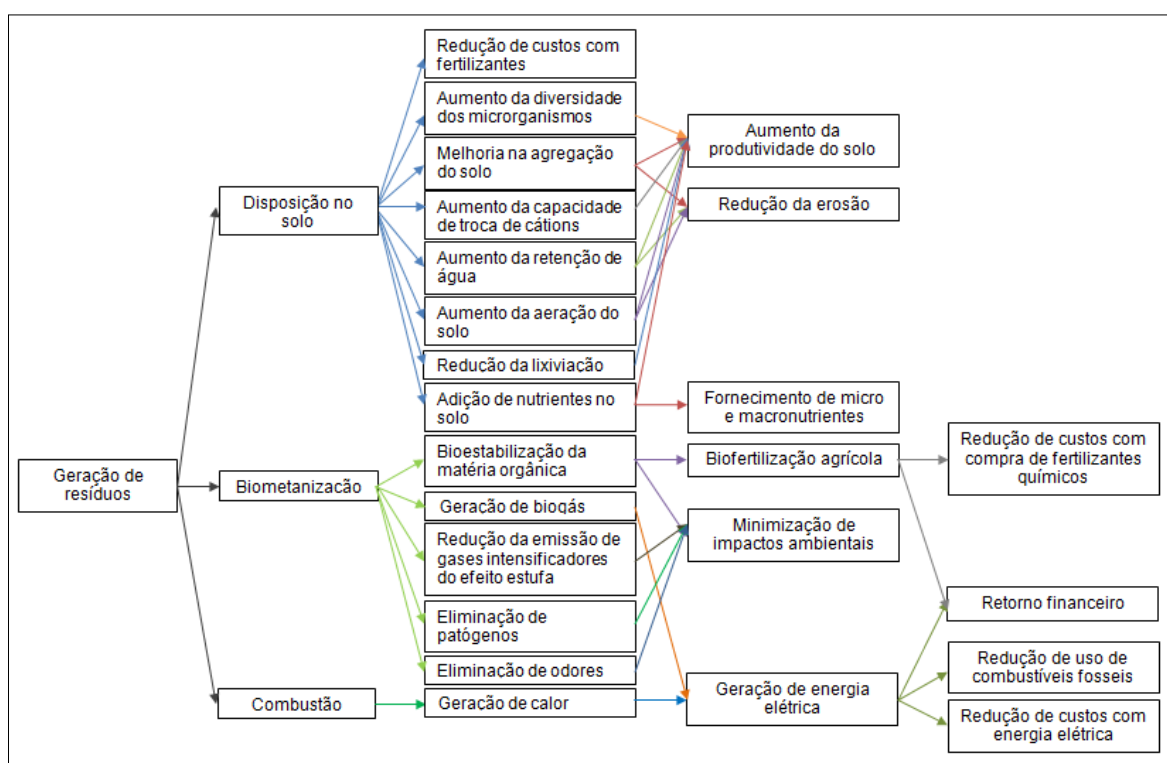
Os compostos orgânicos persistentes e alguns metais como o mercúrio, sob a forma de metil-mercúrio, por possuírem solubilidade relativamente baixa na água, mas alta solubilidade nos lipídios, causam como principal consequência a sua acumulação nos tecidos adiposos. Esta característica, aliada à sua persistência, potencializa a sua periculosidade no nível da cadeia alimentar e, conseqüentemente, os riscos de exposição dos consumidores de topo, como é o caso do homem. Este fenômeno, chamado de biomagnificação, consiste no acúmulo progressivo de substâncias persistentes, que se verifica à medida que se consideram os níveis superiores da cadeia alimentar e que resulta em maiores concentrações dessas substâncias nos tecidos das espécies predadoras em relação às concentrações observadas nos tecidos das suas presas (BEGON *et al.*, 2006).

Como impactos terciários relacionados aos resíduos gerados nas agroindústrias, têm-se a intensificação do efeito estufa, devido à geração de gases como CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e N<sub>2</sub>O; a toxicidade gerada a partir da saturação do solo devido à alta carga de nutrientes; a emissão de odores; o comprometimento da qualidade dos solos; o risco à saúde ambiental, que pode provocar aumento de custos com a saúde pública; aumento de despesas com o tratamento da água; alteração ou redução e substituição da cadeia trófica; impacto no fluxo de energia e na ciclagem de nutrientes; perda de *habitats*; perda da biodiversidade e biomagnificação.

Nas agroindústrias, adicionalmente a geração de resíduos, ocorre a geração de efluente líquido, que, por sua vez, traz em sua composição a presença de saneantes e desinfetantes. Estes causam o impacto negativo secundário de contaminação química do solo e da água.

Porém, para Laufenberg, et al. (2003), os resíduos podem conter muitas substâncias de alto valor e seu descarte representa perda de biomassa e de nutrientes. Caso seja empregada uma tecnologia adequada, os resíduos podem ser convertidos em produtos comerciais ou matérias-primas para processos secundários. Dessa forma, quando gerenciados de forma adequada, os resíduos agroindustriais podem gerar impactos positivos (Figura 2), através da recuperação de matéria e energia utilizados durante o processo, preservando os recursos naturais e evitando a degradação ambiental (MALHEIROS & PAULA JÚNIOR, 1997).

O reaproveitamento da biomassa remanescente dos processos empregados na agricultura e agroindústria evita a acumulação dos resíduos, contribuindo para o controle da poluição e proporcionando melhores condições de saúde pública. A utilização dos resíduos para adubação permite a recuperação de elementos valiosos, que foram utilizados na fertilização das lavouras, tais como nitrogênio (N), fósforo (P), potássio (K) e elementos traços, sendo assim fator fundamental para reduzir a dependência de fertilizantes químicos importados e viabilizar a sustentabilidade do crescimento da produção agrícola. O Brasil importa cerca de 70% das matérias-primas utilizadas para a fabricação dos fertilizantes químicos (RODRIGUES, 2010), estando em quarto lugar no ranking dos consumidores mundiais de nutrientes para a formulação de fertilizantes.



**Figura 2.** Impactos positivos dos resíduos gerados na agroindústria (IPEA, 2012).

A disposição correta no solo da matéria orgânica proveniente de resíduos agroindustriais pode trazer aumento da retenção de água e da aeração do solo, redução da lixiviação, além de melhoria expressiva na fertilidade do solo, com aumento na capacidade de troca de cátions (CTC), que pode ser definido como a capacidade que os componentes do solo têm de reter ou liberar nutrientes catiônicos para serem absorvidos e aproveitados pelas plantas. Consequentemente, ocorre aumento da produtividade do solo e diminuição da erosão, além da redução de custos com a compra de fertilizantes químicos (SILVA *et al.*, 2009).

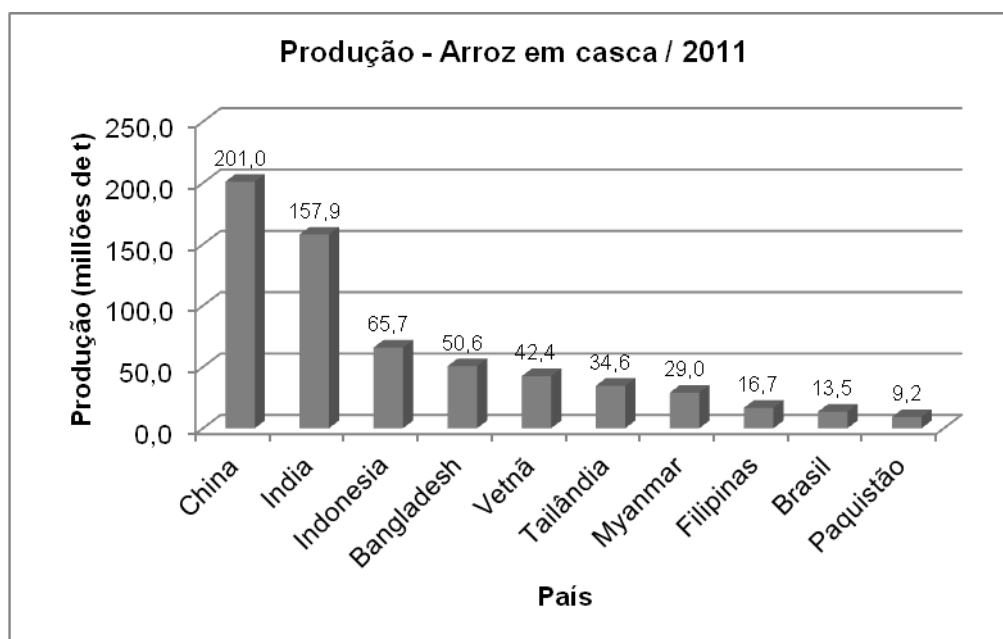
Os resíduos da agricultura e da agroindústria podem, ainda, ser aproveitados para alimentação animal ou servirem como insumo para outros produtos. Por possuírem alto poder calorífico, alguns resíduos podem ser utilizados para a geração de energia, podendo contribuir como fonte renovável para a matriz energética brasileira.

Além da disposição no solo e de seu uso para geração de energia através da combustão, outra possibilidade de aproveitamento dos resíduos é a biometanização ou digestão anaeróbia da fração orgânica. O processo ocorre em biodigestor e promove a bioestabilização da matéria orgânica, com consequente produção de biofertilizante agrícola de ótima qualidade. A biometanização resulta na produção do biogás, o qual poderá ser convertido em energia elétrica ou utilizado para combustão (BEGON *et al.*, 2006). Os impactos positivos provenientes do uso da biometanização constituem-se na redução da utilização de fertilizantes sintéticos, com a consequente redução de gastos com energia elétrica e uso de combustíveis fósseis, além da redução da emissão de gases intensificadores do efeito estufa e a eliminação de patógenos e de odores, devido à degradação da matéria orgânica presente nos resíduos.

## 2.2. A agroindústria do arroz

O arroz é o terceiro grão mais produzido no Brasil, ficando atrás apenas da produção de soja e milho. Dentre os produtores mundiais, o Brasil alcança a nona posição (Figura 3), tendo colhido cerca de 13,48 milhões de toneladas (t) de arroz em casca na safra 2010-2011 (FAO, 2013). A produção está distribuída principalmente no estado do Rio Grande do Sul, seguido por Santa Catarina e Maranhão (Tabela 1). As projeções de produção e consumo de arroz, avaliadas pela Assessoria de Gestão Estratégica do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), mostram que a safra brasileira terá um aumento anual da produção de 1,15% nos próximos dez anos (BRASIL, 2011).

Conforme a Associação Brasileira das Indústrias de Biomassa e Energia Renovável (ABIB, 2011), estima-se que a cultura do arroz produza cerca de 200 t de biomassa para cada 1000 t de grãos colhidos. Assim, pode-se considerar que, no processamento do arroz, 20 % do que é recebido constitui-se de resíduos de casca, sendo este o principal rejeito produzido por esta agroindústria. O estado do Rio Grande do Sul é o maior produtor brasileiro de arroz e, por isso, o maior gerador de resíduos de casca, tendo produzido um montante de aproximadamente 1,6 milhões de t no ano de 2010. Ao se analisar as grandes regiões, somente a região Sul gera o correspondente a 72 % dos resíduos de casca produzidos no Brasil.



**Figura 3.** Produção de arroz em casca por países (FAO, 2013)

**Tabela 1.** Produção de arroz nas safras 2011/2012 e 2012/2013 para os cinco principais estados produtores brasileiros. (CONAB, 2013).

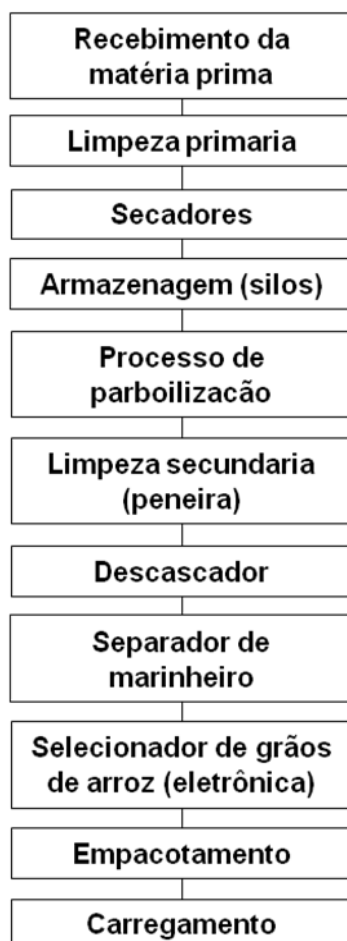
Estado	Produção (mil t)	
	Safra 11/12	Safra 12/13
Rio Grande do Sul	7739.6	7933.4
Santa Catarina	1077.7	1024.9
Maranhão	467.7	632.6
Tocantins	442.3	565.7
Mato Grosso	461.3	528

A agroindústria do arroz gera, além da casca, outros resíduos ou subprodutos, como o farelo e os grãos quebrados (quirera) durante o processo de beneficiamento do grão. O beneficiamento compreende um conjunto de operações em que o arroz é submetido, desde a entrada na unidade de beneficiamento até a embalagem e a distribuição, com o objetivo de melhorar a aparência e a pureza dos lotes, bem como protegê-los contra pragas e doenças (Instrução Normativa nº6/ MAPA, 2009). As etapas compreendidas no beneficiamento para produção do arroz parboilizado estão mostradas na figura 4.

Os grãos de arroz chegam à agroindústria beneficiadora com teores de umidade e impureza bastante variáveis, visto que são fornecidos por diversos produtores. No processo de descarga do caminhão transportador, após a pesagem da carga, amostras dos grãos são coletadas a fim de classificação e determinação do percentual de impurezas, umidade e defeitos.



Quando atendem aos padrões exigidos pela beneficiadora, o produto segue para limpeza primária com o intuito de eliminar parte das impurezas geralmente maiores que os grãos, como torrões de solo, insetos, folhas verdes, palhas e sementes de plantas daninhas ou de outras espécies que dificultam as operações subsequentes.



**Figura 4.** Etapas do processo de beneficiamento de arroz (Urbano Agroindustrial Ltda., 2013).

A etapa seguinte é a secagem dos grãos, que deve ser feita tanto para produção de sementes como de grãos de consumo. A secagem é uma etapa importante para a manutenção da qualidade do produto colhido, necessária para evitar a fermentação na massa dos arrozes, o que os tornam impróprios para o consumo ou para o plantio, pela redução do vigor e germinação. O processo de secagem deve ser monitorado de forma que os grãos de arroz atinjam a umidade de 13-14 %. Os grãos podem, então, ser armazenados e devem ser mantidos com o teor de umidade alcançado na secagem.

A próxima etapa do beneficiamento do grão é o processo de parboilização, que é um tratamento hidrotérmico, onde o arroz ainda com casca é imerso em água potável para encharcamento em temperatura acima de 58 °C, seguido de gelatinização total ou parcial do amido em autoclave, e secagem (ABIAP, 2007).

Durante o encharcamento, também conhecido como maceração, o arroz em casca é submerso em tanques com água quente por algumas horas. A energia aportada pelo calor, devido à alta temperatura da água, é responsável pelo rompimento das ligações de hidrogênio, permitindo maior absorção de água e diminuindo o tempo para o intumescimento dos grãos (AMATO *et al.*, 2002).

Neste processo, as vitaminas e sais minerais hidrossolúveis que se encontram na película e germe do grão são solubilizados e podem ser deslocados para o centro do grão juntamente com a água (HEINEMANN *et al.*, 2006). O tratamento deve ser aplicado rapidamente a fim de evitar a fermentação do grão e impedir a solubilização de compostos orgânicos, o que poderia influenciar desfavoravelmente o sabor, a cor e o odor do produto ou causar a contaminação da água. Esta contaminação pode ser causada pela solubilização, alcalinização, formação de compostos sulforosos e dispersão na água circundante das substâncias hidrossolúveis contidas no arroz (AMATO & ELIAS, 2005).

A hidratação feita nesta etapa é necessária para que o amido, constituinte do grão de arroz, adquira uma umidade, cerca de 30 %, indispensável para o processo seguinte de gelatinização. Durante este processo, ocorre a alteração da estrutura poliédrica do amido, que passa da forma cristalina para amorfa, tomando o endosperma translúcido e com textura mais compacta (AMATO & ELIAS, 2005). Durante o aquecimento do grão, a elevação gradual da temperatura e a presença de água promovem rupturas das ligações de hidrogênio incorporando moléculas de água entre as moléculas de amilose e amilopectina, provocando o intumescimento e até a ruptura dos grânulos de amido (HOUSTON, 1972).

Devido à alteração da estrutura do amido, o grão de arroz adquire mais força para resistir ao polimento, quebrando menos durante o beneficiamento (SRIDHAR & MANOHAR, 2003).

Após a gelatinização, com o esfriamento e secagem dos grãos, ocorre o fenômeno chamado retrogradação, onde as moléculas de amido começam a reassociar-se formando áreas cristalinas. Como a área cristalizada altera o índice de refração, o grão de arroz torna-se mais opaco à medida que a retrogradação progride (ELIASSON, 1996), propriedade típica do arroz parboilizado.

O processo de secagem destina-se também a reduzir o conteúdo de umidade até um nível ótimo para o beneficiamento e o subsequente armazenamento. Com a secagem e o endurecimento do amido, as vitaminas e os sais minerais ficam fixados em todo o grão e, assim, as suas propriedades permanecerão preservadas até as etapas finais de beneficiamento e consumo, sendo esta característica responsável pelo diferencial nutricional do arroz parboilizado (AMATO & ELIAS, 2005).

Seguinte ao processo de secagem, ocorre a limpeza secundária, na qual o arroz é novamente peneirado para retirada das impurezas que restaram. Os grãos seguem para o

descascador com o intuito de retirar a casca do arroz. O descasque é realizado através do atrito entre dois roletes de borracha que são pressionados por um cilindro pneumático. O arroz cai em uma câmara de ar que tem a função de separar a casca do grão. Os grãos que passaram por esta etapa, mas não foram descascados, chamados de *marinheiros*, são separados posteriormente.

A etapa seguinte consiste na seleção dos grãos feita eletronicamente, sendo o equipamento programado para retirar os grãos considerados defeituosos, ou seja, grãos picados, manchados, rajados, danificados, com outras matérias primas e impurezas.

As últimas etapas são o empacotamento dos grãos de arroz, seguido pelo armazenamento ou carregamento de caminhões que transportarão os pacotes até o destino final.

Alguns dos resíduos gerados durante o beneficiamento do arroz nas etapas de limpeza primária e secundária e de descascamento podem ser reaproveitados de várias maneiras. O farelo, por exemplo, pode ser transformado em óleo ou ração; os grãos quebrados podem servir como matéria-prima para produção de farinhas e de amido pré-cozido; e a casca de arroz, resíduo gerado em maior quantidade, pode ser utilizada para diversas finalidades, como será descrito posteriormente neste trabalho.

A composição da casca de arroz varia de acordo com o tipo de solo e condições de cultura. Os principais componentes deste resíduo são celulose, hemicelulose, lignina e minerais. As cascas possuem, em geral, um alto teor de cinzas (cerca de 18 %), constituído principalmente por sílica, cujo conteúdo pode ser superior a 90 % do total (HOUSTON, 1972). As cascas de arroz contêm sílica na forma amorfa e hidratada ou de opala ( $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) (SNYDER *et al.*, 1986).

A casca do arroz é dura e fibrosa, o que a torna resistente ao desgaste e, quando a decomposição no meio ambiente ocorre, acaba contribuindo para a geração de solo arenoso e de pouca produtividade. Por ser gerada em grande quantidade, a casca de arroz representa um sério problema para as empresas do setor, tendo em vista as obrigações exigidas pela legislação ambiental vigente.

Embora não exista legislação específica para o descarte do resíduo de casca de arroz em nível federal, a lei nº 12.305, publicada em 2010, que institui a política nacional de resíduos sólidos (BRASIL, 2010), aumenta a responsabilidade dos geradores em relação a gestão de seus resíduos. No estado do Rio Grande do Sul, principal gerador de casca de arroz no Brasil, a Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luís Roessler (FEPAM) publicou em 2011 a Diretriz Técnica nº002 (FEPAM, 2011), pioneira no país, que dita normas para a gestão de resíduos caracterizados como casca de arroz e cinzas resultantes do processo de queima da casca no estado, para fins de licenciamento das unidades geradores deste rejeito.

Portanto, o aproveitamento das cascas de arroz é de grande importância na destinação apropriada do resíduo. Sua utilização pode ainda, reduzir problemas ambientais ocasionados pelo seu descarte; gerar renda extra através da sua utilização direta; e melhorar aspectos de qualidade e produtividade da gestão dos recursos naturais.

As cascas de arroz têm sido utilizadas como matéria-prima para diversos produtos da construção civil, como blocos e painéis, visto que a sílica presente em sua composição é capaz de aumentar a resistência da estrutura e reduzir a espessura do concreto. Em adição, a fibra vegetal da casca do arroz está sendo aplicada como reforço em resinas termoplásticas, que são utilizadas na fabricação da chamada “madeira plástica”. A madeira plástica é um produto, obtido a partir da reciclagem de qualquer tipo de plástico, ao qual pode ser agregada até 40 % de fibras vegetais, como a casca do arroz, além da serragem, fibra de coco, bagaço de cana, bambu, borra de café, sisal, juta, sabugo de milho, raspas de couro, algodão e folhas, por exemplo (ASHORI, 2007). A fibra da casca pode ainda ser utilizada para a fabricação de papel artesanal.

O principal destino de aproveitamento da casca de arroz tem sido a queima da biomassa para a geração de energia. As cascas têm sido utilizadas principalmente na substituição da lenha empregada na geração de calor e vapor, necessários para os processos de secagem e parboilização dos grãos. Este destino é viável devido ao alto poder calorífico do resíduo, de aproximadamente 12-18 MJ/kg (MANSARAY & GHALY, 1998); ao conteúdo de aproximadamente 74 % de materiais voláteis e a quantidade significativa de cinzas (ARMESTO *et al.*, 2002).

A geração de energia através da queima da casca de arroz é uma alternativa praticável do ponto de vista tecnológico, viável do ponto de vista econômico e ética do ponto de vista ecológico, uma vez que existe tecnologia para a conversão, a matéria-prima é abundante e todo o gás carbônico produzido na queima volta para o ciclo de carbono da biosfera terrestre.

Após a queima da casca para geração de energia pela combustão direta, a lignina, a celulose e a hemicelulose são removidas. O processo gera um resíduo de cinza impura, conhecido como cinza de casca de arroz (CCA). A quantidade de CCA produzida é de cerca de 20 % em massa da casca.

### 2.3. A cinza da casca do arroz

A cinza da casca de arroz (CCA), gerada após a queima da casca, é um resíduo que pode apresentar colorações que variam entre o preto, o cinza e o branco-rosado. As mudanças de cor estão associadas aos parâmetros adotados no processo de combustão e com as transformações estruturais que ocorrem no material frente à variação da

temperatura. As cinzas mais escuras são as que possuem maior teor de carbono, ou seja, maior a quantidade de matéria orgânica não queimada. Cinzas de cor branca indicam que ocorreu uma completa oxidação do carbono durante a combustão. Segundo Boateng & Skeete (1990), altas temperaturas e longo tempo de queima produzem cinzas de cor branco-rosada indicando a presença de sílica na forma de cristobalita e tridimita.

A composição química das CCA foi avaliada por Houston (1972). Em seu livro, o autor apresenta análises químicas, realizadas entre 1870 e 1970, de diversas cinzas de casca de arroz, de vários países do mundo. Os resultados demonstram que as variações dos elementos não são significativas: os teores de sílica geralmente variam de 87 % a 97 % e os teores de álcalis de 1 % a 5 %. Este estudo demonstrou que os álcalis, juntamente com o carbono, são as maiores impurezas encontradas no resíduo. O álcali encontrado em maior quantidade foi o potássio, como  $K_2O$ , com seus teores variando em função do tipo e da quantidade de fertilizante utilizado no plantio, podendo chegar a 2,5 %.

Visto que as diversas CCA apresentam composições químicas semelhantes, pode-se inferir que as principais diferenças ocorrem ao se analisar a morfologia das cinzas obtidas em diferentes temperaturas de queima. A estrutura da sílica contida na cinza é afetada pela temperatura e tempo do processo de combustão da casca, o que propicia a formação de diferentes proporções de sílica na forma polimórfica (estruturas cristalinas diferentes: quartzo, tridimita e cristobalita) e amorfa (vítrea) (STROEVEN *et al.*, 1999; HWANG & CHANDRA, 1997; ASAVAPISIT & RUENGRIT, 2005; BASHA *et al.*, 2005).

Diversos trabalhos (METHA & PITT, 1976; DASS, 1983; COOK, 1986) demonstraram que entre 400 °C e 500 °C, a sílica contida na cinza é ativa numa fase amorfa; acima de 600 °C, a formação do quartzo pode ser detectada. Com o aumento da temperatura, a conversão para outras formas cristalinas de sílica progride, primeiro com a formação de tridimita e, em seguida, a temperaturas mais altas, cristobalita. Acima de 800 °C, se produz sílica essencialmente cristalina (não reativa).

Devido ao alto teor de sílica encontrado na CCA, ela se torna um resíduo valioso, que tem sido aproveitado em diversas aplicações. Em alguns países, a produção da cinza é feita com parâmetros controlados, a fim de alcançar as propriedades desejadas para a sua utilização da cinza na indústria, como índice de cristalinidade, superfície específica, tamanho e pureza da partícula. Algumas das tecnologias desenvolvidas com utilização da CCA são descritas abaixo:

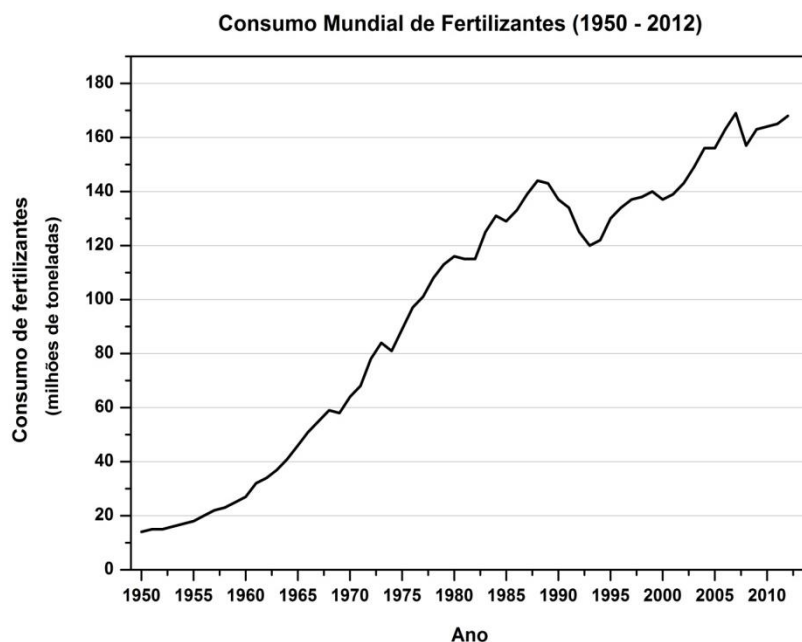
- A CCA cristalina tem sido empregada em indústrias de aço e cerâmica para a fabricação de tijolos refratários, devido às suas propriedades refratárias (PRASAD *et al.*, 2000; BRONZEOAK, 2003);

- A CCA tem sido utilizada como carga de reforço em compostos de borracha natural, em substituição a outros materiais, para promover melhores propriedades mecânicas como tensão, dureza, alongamento e acréscimo de massa fornecendo, assim, um composto de borracha com melhor desempenho (HAXO & MEHTA, 1975; FUAD *et al*, 1995; ISHAK & BAKAR, 1995);
- Inúmeros trabalhos utilizam a CCA para a produção de cimento e uso em concreto e indicam que seu uso diminui a resistência à compressão, aumenta a durabilidade e reduz a porosidade do concreto (AJIWE *et al.*, 2000; ISMAIL & WALIUDDIN, 1996; ZHANG *et al*, 1996);
- A Organização Indiana de Pesquisas Espaciais desenvolveu com sucesso uma tecnologia para a produção de sílica de alta pureza a partir da CCA, que pode ser usada em fabricação de chips de silício (BRONZEOAK, 2003);
- Saha *et al.*, (2001) estudaram a possibilidade de utilizar a CCA para a fabricação de carvão ativado, e confirmou a sua utilidade na purificação de água;
- Naito (1999) introduziu uma tecnologia de baixo custo para o controle de pragas de insetos em grãos de soja, utilizando CCA. Os insetos ficam irritados com os altos níveis de silício e com a presença de partículas em forma de agulha no produto desenvolvido;
- Basha *et al.* (2005) analisou as possibilidades de melhorar as propriedades do solo de encosta pela mistura de CCA e cimento em proporções adequadas como agente estabilizador;

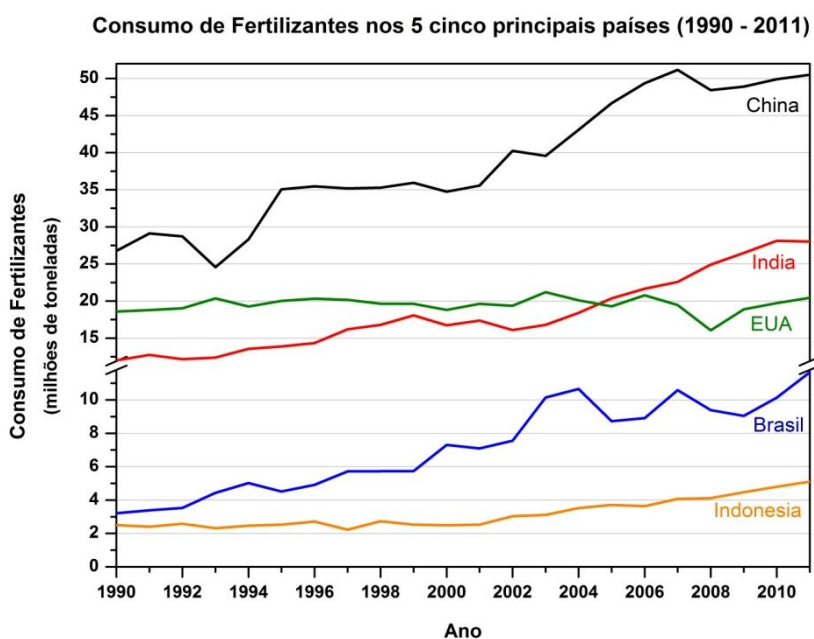
Acredita-se que a CCA, por ser um material rico em Si, pode ser utilizado como fonte deste elemento para as plantas. O reaproveitamento deste resíduo como matéria-prima para a fabricação de fertilizantes pode ser considerado uma importante alternativa econômica e ambiental, pois estaria agregando valor ao resíduo final, um potencial poluidor ambiental.

#### 2.4. O mercado de fertilizantes

A demanda mundial crescente de fertilizantes é fator incentivador a investimentos no setor e confirma a importância na busca por novas matérias primas para atender a este aumento (Figura 5). Dados da FAO indicaram que ao longo do ano de 2012 o consumo destes produtos ultrapassou 165 milhões de toneladas (FAO, 2013). O Brasil se estabelece neste mercado como o 4º consumidor mundial, respondendo por 6,25 % do total global, atrás apenas da China, Índia e Estados Unidos (Figura 6)



**Figura 5.** Consumo mundial de fertilizantes (IFA, 2013).



**Figura 6.** Consumo de fertilizantes nos 5 principais países consumidores (IFA, 2013).

O aumento do consumo de fertilizantes, mostrado na Figura 5, pode ser explicado por diversos fatores, dentre eles: (a) o crescimento da produção agrícola, seja para suprir a demanda de alimentos da população, ou para a fabricação de biocombustíveis; (b) a necessidade de aumento da produtividade por área, devido à diminuição da oferta de terras livres para ampliação das fronteiras agrícolas; e (c) o crescimento de investimentos no setor agrário, principalmente em países de economia emergente (SECRETARIA DE ACOMPANHAMENTO ECONÔMICO DO MINISTÉRIO DA FAZENDA - SEAE, 2011).

No Brasil e no mundo, a demanda de fertilizantes é principalmente por produtos fontes de nitrogênio, fósforo e potássio. Estes são os elementos que as plantas necessitam em maior quantidade, por isso conhecidos como macronutrientes, porém sem o fornecimento de outros macro e microelementos essenciais, a produtividade das culturas é prejudicada. São considerados macronutrientes: nitrogênio (N), fósforo (P), potássio (K), enxofre (S), cálcio (Ca) e magnésio (Mg), e micronutrientes: zinco (Zn), boro (B), manganês (Mn), ferro (Fe), cloro (Cl), cobre (Cu), molibdênio (Mo), níquel (Ni), e silício (Si). O silício foi incluído formalmente na lista de elementos essenciais, pelo Decreto-Lei Brasileiro nº 4.954, de 14/01/2004, embora exista discordância entre diversos autores, sendo por vezes considerado como elemento benéfico às plantas.

Os macro e microelementos considerados essenciais às plantas superiores foram assim classificados de acordo com as concentrações médias encontradas na matéria seca da parte aérea de diversas espécies vegetais. Os macronutrientes, são geralmente encontrados em concentrações na ordem de  $[g\ kg^{-1}]$ , ao passo que as concentrações de micronutrientes são da ordem de  $[mg\ kg^{-1}]$ . Arnon & Stout (1939, *apud* DECHEN & NACHTIGALL, 2006) estabeleceram três critérios que devem ser atendidos para que um elemento possa ser considerado essencial:

- **Critério 1:** Um elemento é essencial se sua deficiência impede que a planta complete seu ciclo vital.
- **Critério 2:** Para que um elemento seja essencial, ele não pode ser substituído por outro com propriedades similares.
- **Critério 3:** O último critério a ser cumprido é de que o elemento deve participar diretamente do metabolismo da planta e que seu benefício não esteja somente relacionado ao fato de melhorar as características do solo, melhorando o crescimento da microflora ou algum efeito similar.

Com o intuito de atender as demandas nutricionais das plantas cultivadas, fertilizantes são aplicados em grandes quantidades, porém, por vezes de forma equivocada, sem considerar a quantidade requerida pela espécie, a forma de aplicação e uniformidade de distribuição ou a época de aplicação. Em consequência, grande quantidade do fertilizante aplicado pode ser perdida por lixiviação, erosão, precipitação, entre outras formas, diminuindo a eficiência do fertilizante, aumentando os gastos dos agricultores, reduzindo seus lucros e contaminando o meio ambiente.

Uma das alternativas para aumentar a eficiência das adubações seria a aplicação dos fertilizantes de forma parcelada. Para fertilizantes de alta solubilidade, a época de aplicação deve coincidir com aquela que antecede a maior demanda da cultura. Esse é o caso, principalmente, dos fertilizantes nitrogenados e potássicos, que, em geral, são



solúveis em água. Porém esta prática apresenta um aumento significativo no custo operacional. Outra alternativa, seria a utilização de fontes que apresentam uma liberação mais lenta ou controlada dos nutrientes, tornando-os disponíveis durante todo o período de crescimento da cultura.

Um fertilizante de liberação controlada é um adubo insolúvel, geralmente granulado, que libera gradualmente nutrientes no solo, ou seja, com um período de liberação controlada. Uma vez que os fertilizantes convencionais são solúveis em água, os nutrientes podem dispersar rapidamente após a dissolução do adubo. Visto que os fertilizantes de liberação controlada são menos solúveis em água, os nutrientes dispersam no solo de forma mais lenta. Os grânulos de fertilizante podem ter um substrato insolúvel, ou um revestimento semi-permeável que evita a dissolução enquanto permite que os nutrientes sejam liberados lentamente para fora. Atualmente, diversos estudos estão avaliando a produção e utilização de fertilizante de liberação controlada, principalmente fertilizantes nitrogenados (MANGRICH *et al.*, 2001; FUKAMACHI *et al.*, 2007; KNICKER *et al.*, 2013; JIN *et al.*, 2013; SUBBARAO *et al.*, 2013 ; LI *et al.*, 2013). O estudo de formas de produção de fertilizantes potássicos de liberação controlada é de pouca expressividade, embora pudessem trazer grandes ganhos de eficiência aos produtores.

Os elementos essenciais de maior relevância para este estudo são o silício (Si) e potássio (K) e, por isso, suas propriedades e interações com o solo e a planta serão discutidos a seguir.

## 2.5. Potássio

O elemento potássio é um dos dez mais abundantes na crosta terrestre e ocorre na natureza somente sob a forma de compostos, podendo ser encontrado em minérios e águas salgadas. O íon  $K^+$  é a forma como as plantas absorvem este nutriente. Esse cátion é o mais abundante na planta, sendo absorvido em grandes quantidades pelas raízes. Devido a sua importância para o crescimento e desenvolvimento das plantas, o potássio é o segundo macronutriente em quantidade utilizada no manejo da adubação das culturas, ficando atrás apenas do fósforo (LOPES-ASSAD *et al.*, 2006).

A disponibilidade de potássio, assim como a capacidade de suprimento deste nutriente pelo solo, depende do material de origem e da presença de minerais primários e secundários oriundos deste material; da aplicação de fertilizantes; da capacidade de troca de cátions (CTC) do solo; e da ciclagem do nutriente pelas plantas. Portanto, a disponibilidade depende das formas de potássio presentes no solo e da quantidade armazenada em cada uma dessas formas. Estes fatores contribuem na movimentação e

dinâmica do elemento no perfil do solo (MCCLEAN & WATSON, 1985; MELO, *et al.*, 1998; MEURER & ANGHINONI, 1993; NACHTINGALL & VALL, 1991; SPARKS & HUANG, 1985).

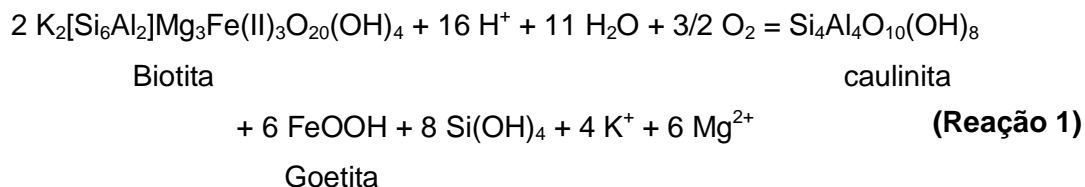
As formas de potássio no solo podem ser classificadas de acordo com a dificuldade que as plantas têm em acessá-las. Assim, o potássio, como outros elementos, pode estar disponível, lentamente disponível ou não disponível para as plantas.

O K disponível compreende o potássio em solução e o trocável. As plantas absorvem o K da solução, cuja concentração é mantida pelo rápido equilíbrio com as formas trocáveis. O K trocável é o que se encontra adsorvido na forma de complexo de esfera externa na superfície siloxana de tetraedros de silício e alumínio dos minerais de argila; na forma de conjunto de íons difusíveis, neutralizando somente cargas superficiais em minerais silicatados do tipo 2:1; adsorvidos nos grupos funcionais aluminol ( $^{\circ}\text{Al-OH}$ ) e silanol ( $^{\circ}\text{Si-OH}$ ) da caulinita e também da matéria orgânica do solo (MEURER, 2006).

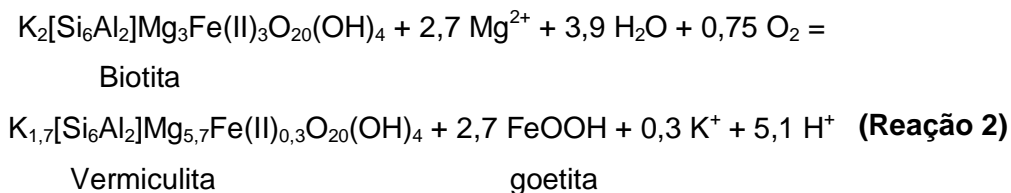
O K lentamente disponível, também chamado de potássio não-trocável, poderá estar disponível para as plantas a curto, médio e longo prazo, uma vez que a forma trocável for deprimida e a concentração na solução do solo atingir valores baixos (SPARKS & HUANG, 1985). O K não-trocável está quimiossorvido na forma de complexo de esfera interna nas entrecamadas de argilominerais 2:1, ocorrendo, por exemplo, nas vermiculitas e minerais estratificados.

O K não-disponível é o encontrado fazendo parte da estrutura de minerais primários, como as micas: muscovita  $[\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{F,OH})_2]$  - 70 a 110 g  $\text{kg}^{-1}$  de  $\text{K}_2\text{O}$ ; e biotita  $[\text{K}(\text{Mg,Fe})_3(\text{OH,F})_2(\text{Al,Fe})\text{Si}_3\text{O}_{10}]$  - 60 a 100g  $\text{kg}^{-1}$  de  $\text{K}_2\text{O}$  (NICOLONI *et al.*, 2009); e os feldspatos, como o ortoclasio ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ); a microclina ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ), diferindo uma da outra apenas na estrutura cristalina; e a sanidina ( $\text{K,Na}(\text{Si,Al})_4\text{O}_8$ ) - 40 a 150 g  $\text{kg}^{-1}$  de  $\text{K}_2\text{O}$ . Nas micas, este nutriente encontra-se entre as unidades cristalinas formadas pelas camadas de tetraedros de silício e octaedros de alumínio. Nos feldspatos, está nos interstícios da grade cristalina, sendo retido por fortes ligações covalentes (GREENLAND & MOTT, 1978; SPOSITO, 2008). A liberação do K não-disponível envolve reações da estrutura cristalina, deste modo, o elemento pode ser liberado muito lentamente à medida que os minerais são intemperizados.

Sposito (2008) descreveu as principais transformações/processos responsáveis por influenciar a concentração de potássio, silício e magnésio na solução do solo, a partir do K não disponível. Segundo o autor, sob condições intensas de umidade, a biotita se transforma em caulinita e goetita. Neste caso o ácido silícico  $[\text{Si}(\text{OH})_4]$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{K}^+$  são perdidos para a solução do solo, conforme reação 1:



Na segunda reação, a vermiculita é formada favoravelmente na presença de  $\text{Mg}^{2+}$  como reagente e inibida em meio ácido (Reação 2).



Segundo Prasad e Power (1997), a distribuição média do K total dos solos é: estrutural - 92 a 97 %; não-trocável ou fixado - 2 a 7,5 %; e disponível (trocável e solução) - 0,1 a 2 %. O potássio pode, a fim de atender ao equilíbrio do solo, passar de uma forma para outra. O processo de conversão de K trocável e da solução do solo em K não trocável denomina-se fixação, e o oposto é a liberação.

A passagem do K da forma trocável para a não-trocável pode ser rápida, dependendo da concentração do nutriente na solução do solo, fazendo com que seja possível a ocorrência de perdas por lixiviação das formas inicialmente não disponíveis, devido à tendência natural de equilíbrio do solo (ROSOLEM *et al.*, 2006). A energia de retenção dos cátions trocáveis  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{K}^+$  nos colóides do solo segue uma série denominada liotrófica, resultando na maior lixiviação de K em solos bem drenados, principalmente em solos com menor CTC (RAIJ, 1991), característica de grande parte da região de Cerrado do Brasil. A capacidade de determinado solo fixar e liberar K varia de acordo com inúmeros fatores, como qualidade e quantidade dos colóides no solo, concentração de K na solução, pH do solo, cátions e ciclos de umedecimento e secagem.

As plantas absorvem o íon  $\text{K}^+$  da solução do solo e, para que a absorção efetivamente ocorra, é necessário que o nutriente entre em íntimo contato com a superfície da raiz. A difusão e o fluxo de massa são os principais mecanismos de transporte (suprimento) do  $\text{K}^+$  da solução do solo até a superfície radicular (BARBER, 1995). O suprimento por fluxo de massa depende da quantidade de água transpirada pela planta e do teor do K na solução do solo. A difusão, que é o principal mecanismo de suprimento do potássio às raízes, ocorre em resposta ao gradiente resultante das diferenças de concentração do K entre a superfície da raiz e a rizosfera. A difusão do K para as raízes é

limitada à rizosfera, isto é, a distâncias muito curtas da superfície da raiz, usualmente em torno de 1 a 4 mm.

O potássio é um elemento muito móvel na planta; tem alta mobilidade intracelular e nos tecidos, translocando-se dos mais velhos para os mais novos, e no transporte a longa distância via xilema e floema. O K desempenha importantes funções nas células e tecidos das plantas (MEURER, 2006). Este nutriente regula a osmose da planta atuando sobre a abertura e fechamento de estômatos através de alterações da turgidez das células-guarda induzidas por uma bomba de potássio na parede celular. Como os estômatos são importantes na regulação da perda de água pelas plantas, o potássio ajuda a diminuir estas perdas e aumenta a tolerância da planta a secas, além disso ativa a catálise biológica de enzimas e promove o metabolismo do nitrogênio e a síntese de proteínas. Possui ainda importância fundamental para o desenvolvimento dos frutos, translocação de metais e balanço iônico.

O primeiro sintoma visível da deficiência de potássio é a clorose em manchas ou nas margens da folha, evoluindo para a necrose, principalmente nos ápices foliares, margens e entre nervuras, estendendo-se posteriormente em direção à base. Como o potássio pode ser remobilizado para as folhas mais jovens, esses sintomas aparecem inicialmente nas folhas mais maduras da base da planta. As folhas podem curvar-se e o caule deficiente em potássio é delgado e fraco, apresentando regiões internodais anormalmente curtas, acarretando o tombamento do vegetal (TAIZ & ZEIGER, 2010).

A complementação de potássio através da adubação em solos deficientes produz melhoria no rendimento das colheitas e torna o vegetal mais resistente a pragas e doenças (NASCIMENTO & LAPIDO-LOUREIRO, 2004).

## 2.6. Silício

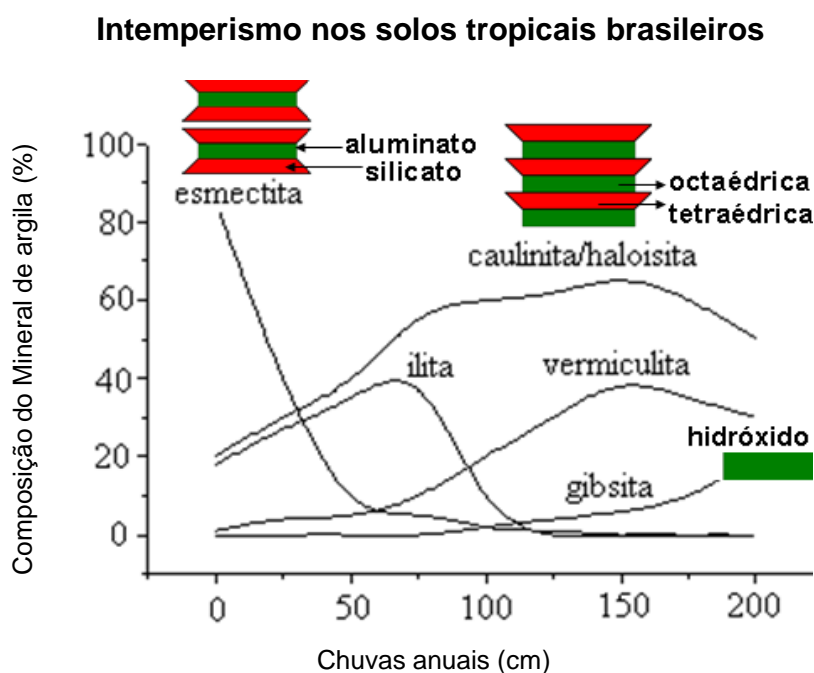
O silício (Si), depois do oxigênio, é o segundo elemento mais abundante do solo, constituindo aproximadamente 28 % da crosta terrestre (EPSTEIN, 2001; WEDEPOHL, 1995). Este elemento é encontrado somente em formas combinadas, como a sílica e minerais silicatados.

O dióxido de silício, conhecido como sílica, pode ser natural ou sintético, cristalino ou amorfo. A unidade estrutural da sílica e dos silicatos é o tetraedro ( $\text{SiO}_4$ ), em que o átomo de silício, em posição central, coordena com quatro átomos de oxigênio. As sílicas naturais podem ser cristalinas, como quartzo, cristobalita, tridimita, coesita e stishovita, ou amorfas, como a opala ( $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ).

No solo, as principais formas em que o elemento é encontrado são: Si solúvel ou facilmente aproveitável pelas plantas, forma essa constituída primordialmente pelo ácido

monossilícico  $[\text{Si}(\text{OH})_4]$ ; Si adsorvido ou precipitado com óxidos de Fe, Al e Mn (MCKEAGUE & CLINE, 1963); sílica biogênica oriunda da decomposição da matéria orgânica do solo e constituída por formas amorfas (ou poliméricas de Si) (MATICHENKOV & AMMOSOVA, 1996); e Si estrutural em minerais silicatados.

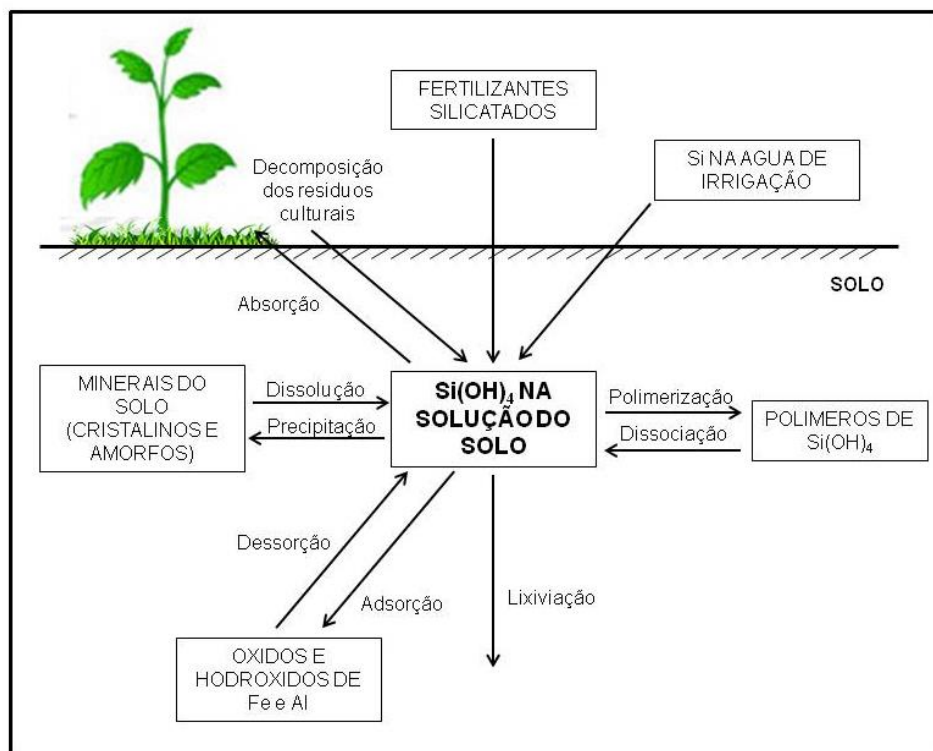
Em solos tropicais, naturalmente pobres em Si, devido à dessilicatização causada pelo intenso intemperismo e lixiviação (Figura 7), as formas de Si mais encontradas são quartzo, opala e outras não disponíveis às plantas. No processo de dessilicatização, os minerais 2:1, formados por duas camadas tetraedrais, que possuem como célula unitária um tetraedro composto por um íon  $\text{Si}^{+4}$  coordenando 4 íons  $\text{O}^{-2}$ , e uma camada octaedral, com célula unitária que consiste num íon  $\text{Al}^{+3}$  coordenando 6 íons  $\text{O}^{-2}$ , ao sofrerem intemperismo, dão origem aos minerais 1:1 (1 camada tetraédrica e 1 camada octaédrica), que, por sua vez, originam os óxidos e hidróxidos de Fe e Al. As formas de Si quimicamente ativas no solo são representadas pelo ácido monossilícico solúvel e fracamente adsorvido, ácido polissilícico, e compostos organo-silícicos (MATICHENKOV; CALVERT, 2002).



**Figura 7.** Formação de minerais de argila 1:1 e gibbsite  $[\text{Al}(\text{OH})_3]_n$  em solos tropicais devido as intensas chuvas e a grande solubilidade do ácido silícico em água. Adaptado de MacBride, 1994.

O ácido monossilícico é resultante principalmente da decomposição de resíduos vegetais; dissociação de ácidos polissilícicos; dessorção de Si dos óxidos e hidróxidos de Fe e Al; dissolução de minerais cristalinos e não cristalinos; adição de fertilizantes silicatados; e água de irrigação. A ciclagem do Si de restos culturais em solos intemperizados é provavelmente a principal fonte de Si para as plantas. Os principais drenos de Si incluem a

polimerização do ácido silícico; a lixiviação; a adsorção por óxidos e hidróxidos de Fe e Al e, principalmente, a absorção pelas plantas (SAVANT *et al.*, 1997) (Figura 8).



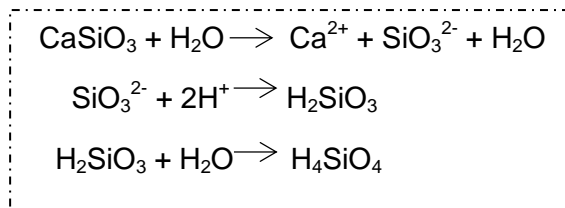
**Figura 8.** Principais transformações/processos responsáveis por influenciar a concentração de silício na solução do solo (Adaptado de Savant *et al.*, 1997)

Cultivos intensivos de alta absorção de Si, como arroz, cana de açúcar e gramíneas em geral, podem reduzir rapidamente o teor de Si no solo, até o ponto em que a reposição por meio de adubação seja necessária. Deste modo, a aplicação de fertilizantes com Si solúveis ou semi-solúveis podem influenciar as culturas de duas formas: melhorando as propriedades químicas e fertilidade do solo; e agindo diretamente sobre o crescimento e desenvolvimento vegetal (MATCHENKOV; CALVERT, 2002).

Diversas fontes de Si têm sido utilizadas na agricultura, sendo que as principais são os metassilicatos de sódio e potássio, e o ácido silícico em solução, com efeitos semelhantes (BÉLANGER *et al.*, 1995). Além de produtos especialmente desenvolvidos para aplicações foliares, os termofosfatos e diferentes escórias industriais têm sido aplicados ao solo e adicionado significativas quantidades de silício, juntamente com outros nutrientes (LIMA FILHO *et al.*, 1999). A forma presente na maioria dos produtos para aplicação via solo disponíveis no Brasil é o silicato de cálcio ( $\text{CaSiO}_3$ ), sendo o teor de  $\text{SiO}_2$  da fonte variável conforme a origem do material.

Os fertilizantes silicatados são normalmente neutros a ligeiramente alcalinos (LINDSAY, 1979). Segundo Savant *et al.* (1999), estes fertilizantes possuem efeito corretivo

da acidez do solo, devido as reações dos ânions  $\text{SiO}_3^{2-}$  com os prótons  $\text{H}^+$  na solução, como mostrado nas reações químicas abaixo (Figura 9)



**Figura 9.** Dissociação do silicato de cálcio na solução do solo com o correspondente consumo de prótons ( $\text{H}^+$ )

Conforme mostrado na Figura 9, a dissociação do silicato de cálcio proporciona aumento do macronutriente  $\text{Ca}^{2+}$ ; consumo de próton, com o consequente aumento do pH; e formação do ácido silícico, forma de Si presente na solução do solo disponível para as plantas. Estes benefícios são de grande importância para solos intemperizados, como os presentes em regiões tropicais úmidas, que são em maioria solos ácidos, pobres em cátions trocáveis como,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , e com baixa disponibilidade de Si na forma solúvel (SCHERER & MENGEL, 2007; EPSTEIN, 1999; SAVANT et al., 1999).

A acidez do solo é um dos principais fatores limitantes na produção agrícola no Brasil. O calcário é o corretivo mais utilizado, porém, tem baixa mobilidade no perfil do solo, sendo lenta a correção além da camada de incorporação. Estudos têm mostrado que os silicatos promovem a correção da acidez do solo com maior eficiência que o calcário, na camada de 0 - 15 cm de profundidade (EPSTEIN, 2001).

As plantas absorvem Si diretamente da solução do solo, na forma de ácido silícico, que é transportado até as raízes principalmente via fluxo de massa (JONES & HANDRECK, 1967; POSTEK, 1981; DAYANADAM et al., 1983). Segundo Balastra et al. (1989), o Si é transportado pelo xilema e depositado na parede celular na forma de sílica amorfa hidratada ou opala biogênica ( $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ). Uma vez depositado, o Si torna-se imóvel e não mais se redistribui na planta.

O transporte do ácido monossilícico no interior da planta acontece no mesmo sentido do fluxo de água (transpiração). Assim, os depósitos de Si ocorrem com maior frequência nas regiões onde a água é perdida em grande quantidade, ou seja, na epiderme foliar (DAYANADAM et al., 1983).

A acumulação de Si junto aos órgãos de transpiração causa redução na perda de água, por diminuir a abertura dos estômatos (OLIVEIRA & CASTRO, 2002). Nas folhas de arroz, forma-se uma camada de sílica abaixo da cutícula, a qual, entre outras funções, também limita a perda de água (TAKAHASHI, 1995). Segundo Marschner (1995) e

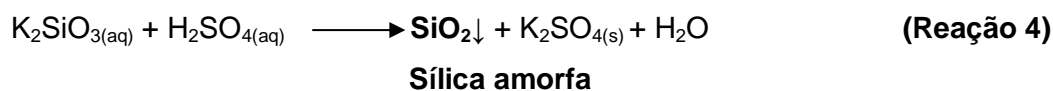
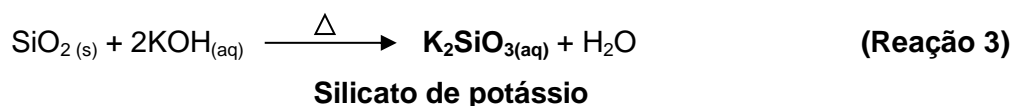
Takahashi (1995), o Si acumulado junto aos estômatos reduz a taxa de transpiração, diminuindo assim o consumo de água pela planta.

Outros efeitos benéficos da absorção e acumulação de Si estão relacionados com as funções estruturais e de defesa das plantas. Deste modo, o Si pode afetar a produção vegetal por meio de várias ações indiretas, como a melhoria da rigidez das plantas (folhas mais eretas), diminuindo assim o auto sombreamento e reduzindo o acamamento (EPSTEIN, 1994; MARSCHNER, 1995). Além disso, a deposição de Si abaixo da cutícula torna a planta mais resistente à ação de fungos e insetos (DAYANADAM *et al.*, 1983), tornando-as menos acessíveis às enzimas de degradação e dificultando a penetração de hifas de fungos, em razão da maior resistência mecânica (MA & TAKAHASHI, 2002).

Segundo Okuda & Takahashi (1965), em culturas de arroz inundado, o Si aumenta o volume e a rigidez do aerênquima, favorecendo também o suprimento de oxigênio para as raízes.

O arroz, assim como a maioria das gramíneas, é uma planta acumuladora de Si. As cascas do grão e as cinzas geradas deste material depois de sua queima, como citado anteriormente, apresentam grande quantidade de Si em sua composição. Vários métodos têm sido estudados para a extração da sílica a partir da CCA, sendo o processo sol-gel o mais amplamente utilizado.

O método de obtenção da sílica da CCA pelo processo sol-gel é feito através de reação de soluções alcalinas com as cinzas, empregando-se pouca energia e obtendo-se, desta forma, uma solução de silicato, que, reagindo com ácido, leva à formação da sílica (FONSECA, 1999). Caso a solução alcalina utilizada seja a de hidróxido de potássio (KOH), ocorrerá a formação de silicato de potássio (reação 3). A sílica pode ser precipitada com uso de ácido clorídrico (HCl) ou ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), conforme apresentado na reação 4. As principais vantagens oferecidas por este procedimento são condições de reação simples e matéria-prima relativamente barata e abundante.



Ma *et al.* (2012) propuseram uma tecnologia para a preparação de sílica em pó, utilizando cinza de casca de arroz e fluoreto de amônio (NH<sub>4</sub>F). A sílica na CCA foi dissolvida numa solução de NH<sub>4</sub>F para produzir (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> e NH<sub>3</sub>. O NH<sub>3</sub> produzido durante a reação foi coletado com água deionizada para formar o NH<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O [NH<sub>4</sub>(OH)]. A



precipitação do pó de sílica ocorreu quando a solução filtrada de  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  foi adicionada a solução aquosa de  $\text{NH}_3$  com uma concentração apropriada, sob rotação e aquecimento em reator. O rendimento de sílica atingiu até 94,6 % e as partículas foram esféricas, com diâmetro de 50 - 60 nm.

O método desenvolvido pelos autores, embora utilize e gere fluoreto de amônio, tem como vantagem que todos os reagentes e subprodutos gerados são reciclados durante o processo, e nenhum poluente é lançado no meio ambiente. O  $\text{NH}_4\text{F}$  pode ocasionar riscos à saúde humana quando em contato com a pele, causando irritação e queimas ou ainda injúrias no sistema respiratório quando inalado, além disso, pode causar impactos na vida aquática, quando despejado de forma inadequada.

Kalapathy *et al.* (2002) desenvolveram um método simples baseado na extração alcalina com uso de  $\text{NaOH}$ , seguida por precipitação ácida com  $\text{HCl}$  para produzir xerogéis de sílica pura a partir da CCA, com contaminantes minerais mínimos. Xerogél é o nome dado ao pó produzido quando a fase aquosa dos poros do gel é removida por evaporação. Os géis de sílica produzidos foram aquecidos a 80 ° C durante 12 h para se obter xerogéis. Os xerogéis produzidos a partir da CCA apresentaram 93 % de sílica e o rendimento de extração foi de 91 %. As principais impurezas de sílica produzidos a partir da CCA foram de Na, K e Ca.

An *et al.* (2011) apresentaram um método consecutivo de produção de sílica em pó e carbono ativado a partir da CCA. A CCA é em primeiro lugar tratada com lixiviação ácida para remover a composição mineral, e em seguida é fervida com uma base para lixiviar a sílica. O filtrado é usado para sintetizar os pós de sílica com precipitador de  $\text{CO}_2$  e o resíduo sólido é usado para preparar carvão ativado. As condições ótimas para a preparação de pós de sílica são como se segue: a concentração de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  a 25 % em peso, o tempo de lixiviação da base é de 4 h, e a razão de impregnação de solução de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ : CCA é de 6:1. O rendimento de sílica lixiviada da CCA é de 85 % em peso seco. Os pós de sílica hidratada são sintetizados com estrutura amorfa, por outro lado, com uma superfície lisa e relativamente de alta pureza. O resíduo é ativado com hidróxido de potássio ( $\text{KOH}$ ), depois da lixiviação básica. Os carvões ativados são interessantes por apresentarem estrutura com uma mistura de micro e mesoporos. O volume de poros máximo, a área superficial BET e a capacidade de adsorção de iodo do carvão ativado preparado chegou a 1,22  $\text{cm}^3/\text{g}$ , 1936,62  $\text{m}^2/\text{g}$  e 1259,06  $\text{mg}/\text{g}$ , respectivamente.

## 2.7. Carvão ativado

Como dito anteriormente, para a síntese de fertilizante fonte de silício para as plantas, o constituinte de principal interesse da CCA é o Si e, por isso, um processo para a

retirada deste elemento deve ser utilizado, separando-o do material orgânico e de outras impurezas, que seriam posteriormente descartadas. O material orgânico está presente em pequena quantidade nas CCA, devido à queima incompleta da casca. A fim de evitar a produção de novos resíduos durante o aproveitamento da CCA, uma alternativa para a utilização do resíduo orgânico seria a produção de carvão ativado (CA), que traria como benefício adicional o aumento no rendimento financeiro a partir do uso da CCA.

O CA é um material composto basicamente de carbono (C) e que apresenta grande porosidade e alta capacidade de adsorção. O termo ativado refere-se a um material modificado que teve um acréscimo em sua porosidade (MOLINA-SABIO & RODRIGUEZ-REINOSO, 2004). Várias matérias primas têm sido utilizadas para produção de carvão ativado, tais como: restos de madeiras e vegetais, ossos, cascas de arroz e coco, endocarpo de coco da baía, bagaço de cana-de-açúcar, sementes de frutas e outros (SOLEIMANI & KAGHAZCHI, 2008; DERMIBAS *et al.*, 2008; GUO & ROCKSTRAW, 2007; GUO & ROCKSTRAW, 2006).

O processo de produção do CA envolve duas etapas principais: a carbonização ou pirólise da matéria-prima e a ativação do material carbonizado (EL-HENDAWY *et al.*, 2008). A primeira etapa de carbonização é feita à temperatura elevada (acima de 400°C), sob atmosfera inerte e envolve a decomposição térmica da matéria orgânica com desprendimento de compostos voláteis (CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>). Permanecem na estrutura os elementos minerais e um esqueleto carbonizado, que pode conter maior ou menor grau de organização dos microcristalitos tipo grafite, dependendo principalmente da temperatura a que foi submetido (EL-SHEIKH *et al.*, 2004).

Simultaneamente ao processo de carbonização ocorre o parcial enchimento dos interstícios livres da matriz carbonosa com resíduos de substâncias betuminosas, alcatrões, entre outros. Associado a este efeito está a produção predominantemente de macroporos, proporcionando um material carbonoso com menos poros e menor área superficial, sendo inadequado seu uso como material de adsorção.

Para que o material gerado possa ser utilizado como carvão ativado, faz-se necessário a remoção destes resíduos do interior dos poros e a produção de microporos, o que é proporcionado através do processo de ativação. Sendo assim, a etapa de ativação tem por objetivo a desobstrução dos poros existentes e a formação de microporos, resultando em uma estrutura com grande área superficial. O processo de ativação pode ser de natureza física, química ou química e física. A ativação física pode ser realizada pela passagem de fluxo de gás inerte através do material carbonoso. Estes gases podem ser o vapor d'água e o CO<sub>2</sub> que, em temperaturas acima de 800°C, apresentam propriedades oxidantes (GIRGIS & EL-HENDAWI, 2003; GUO & ROCKSTRAW, 2006). De modo geral, a

ativação física produz uma estrutura de poro tipo fenda bastante fina, tornando os carvões obtidos, apropriados para o uso em processo de adsorção em fase gasosa.

Na ativação por reações químicas, o material carbonáceo é impregnado com agente ativador, que pode ser: ácido fosfórico ou sulfúrico, cloreto de zinco ou hidróxidos de metais alcalinos, e submetido a aquecimento moderado entre 400 °C e 600 °C. O que estes agentes têm em comum é a capacidade desidratante que influencia na decomposição por pirólise, inibindo a formação de betuminosos no interior dos poros (MANOCHA, 2003; BANSAL *et al.*, 1988). Todavia, o mecanismo do processo de ativação não está completamente elucidado (DIAZ-TERAN *et al.*, 2003), existindo alguns modelos propostos, como o de Marsh & Yan (1984), Yamashita & Ouchi (1982), entre outros.

Marsh & Yan (1984) em estudo sobre a formação de carvão ativado a partir de coques de petróleo usando KOH, propuseram um modelo para o processo de ativação para este agente ativante. Os autores sugeriram que com a adição do KOH pode ocorrer formação de alcóxidos, tais como  $\text{RO}^-\text{K}^+$ , usando o oxigênio do sal alcalino. A presença de potássio e de oxigênio na estrutura do coque, devido a adição do agente ativante, pode provocar a separação de constituintes das lamelas por oxidação de átomos de carbono de ligação transversal (crosslinking). Além disso, ocorre a formação de grupos funcionais nas extremidades das lamelas da estrutura do coque, o que pode ocasionar a formação de formas contorcidas, diferente da forma original das lamelas totalmente planas. Quando os sais de potássio são removidos por lavagem com água de dentro da partícula do coque, as lamelas não podem retornar à sua estrutura anterior não porosa, permanecendo separadas e criando a microporosidade necessária ao desenvolvimento de alta área superficial específica. Desta forma, os autores sugerem que (i) o oxigênio do alcali pode remover os átomos de carbono estabilizados e ligados de forma transversal em cristalitos; (ii) o potássio metálico liberado em altas temperaturas durante a reação, pode intercalar e forçar a separação das lamelas do cristalito; e (iii) a remoção dos sais de potássio e dos átomos de carbono do interior do carvão durante a lavagem cria a microporosidade da nova estrutura.

Hu & Vansant (1995), em seu trabalho de síntese e caracterização de um adsorvente produzido a partir da biomassa da casca de noz e com uso de KOH como agente ativante, propuseram que o mecanismo de ativação ocorre pela destruição da matriz carbonosa no estágio de desidratação. Neste estágio a matriz carbonosa torna-se frágil e de maior volume devido a ocorrência da reação 5, que promove a expansão das lamelas.



À medida que a temperatura aumenta, consideráveis quantidades de potássio metálico são formadas pela redução do  $K_2O$ . Todavia, os autores não consideraram a formação de  $K_2CO_3$  no mecanismo de ativação.

A ativação química apresenta algumas vantagens em relação à ativação física, como: (i) menores custos devido as baixas temperaturas para pirólise; (ii) maior rendimento; (iii) obtenção de produtos com maior área superficial específica; e (iv) possibilita o controle e manutenção de uma melhor distribuição das dimensões dos poros. A literatura também menciona algumas desvantagens da ativação química, como o envolvimento de produtos altamente corrosivos e a necessidade de um passo extra de lavagem do produto final (LILLO-RODENAS *et al.*, 2003).

Devido a suas características, os carvões ativados têm sido amplamente utilizados na indústria em diversas áreas, tais como: purificação da água, filtro de gases, estocagem de gases e peneiras moleculares. A aplicação como peneira molecular se deve ao fato das dimensões de seus poros permitirem a separação de moléculas a partir da própria dimensão e formato destas.

Em vista do que foi supracitado e considerando-se que no Brasil a biomassa de casca de arroz e seu resíduo de CCA são facilmente encontrados em grandes quantidades e sem valor agregado, a síntese de fertilizantes minerais fontes de silício e potássio e a produção de carvão ativado se apresentam como alternativas bastante atrativas, podendo vir a constituir fator de lucro e geração de emprego.

### 3. OBJETIVO

#### 3.1. Objetivo Geral

Desenvolvimento de carvão ativado e de fertilizantes minerais de silício e potássio por meio de rotas hidrotérmica e mecanoquímica, utilizando como matéria-prima cinza de cascas de arroz oriundas de agroindústrias.

#### 3.2. Objetivos Específicos

Os objetivos específicos abrangem:

- i. Síntese de fertilizantes e de carvões ativados a partir das cinzas de cascas de arroz (CCA);
- ii. Caracterização da matérias-prima e dos produtos formados por:
  - Fluorescência de raios X (XRF);
  - Difractometria de raios X de pó (XRD);
  - Espectroscopia no infravermelho médio por transformada de Fourier (FTIR);
  - Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR);
  - Ressonância magnética nuclear do estado sólido de  $^{13}\text{C}$  e  $^{29}\text{Si}$  (NMR);
  - Microscopia eletrônica de varredura (SEM);
  - Espectrometria por dispersão de energia de raios X (EDS);
  - Área superficial pelo método BET, feito somente para os carvões ativados produzidos.
- iii. Estudo da liberação dos elementos Si e K dos fertilizantes sintetizados em diferentes meios aquosos: água deionizada e soluções de ácido clorídrico e de ácido cítrico.

#### 4. MATERIAIS E MÉTODOS

Todos os reagentes químicos empregados no presente estudo foram de grau analítico. As soluções foram preparadas utilizando água destilada, tratada pelo sistema de osmose reversa da marca Quimis, modelo 0842U220.

##### 4.1. Cinza da Casca de Arroz

As cinzas de cascas de arroz (CCA) utilizada no experimento foram provenientes da Empresa Urbano Agroindústria de Jaraguá do Sul, SC. Esta empresa recebe os grãos de arroz de diversos produtores da região e promove o seu beneficiamento. As cascas do arroz retiradas durante o processo são queimadas para a produção de calor necessário para o processo de parboilização do grão. Uma amostra significativa da cinza produzida foi enviada ao nosso laboratório para servir como matéria-prima para o presente estudo. A CCA possui aparência heterogênea e cor escura, conforme mostrado na Figura 10.



**Figura 10.** As cinzas das cascas de arroz

##### 4.2. Análise quantitativa das fases

A CCA possui em sua composição expressivo teor de sílica que pode estar presente tanto em fase amorfa quanto cristalina. Na casca de arroz, a sílica é encontrada na fase amorfa, porém, esta fase pode transforma-se em sílica cristalina quando é aquecido a altas temperaturas, devido ao processo de combustão (REAL *et al.*, 1996; CHANDRASEKAR *et al.*, 2003).

Com o intuito de quantificação das fases da sílica presente na CCA, foi aplicado o refinamento de Rietveld, que é um método de refinamento de estruturas cristalinas, fazendo uso de dados de difração de raios X ou nêutrons, por pó.

A difração de raios X de amostras em pó resultam em um padrão caracterizado por picos de intensidade em certas posições. A altura, largura e posição destes picos podem ser usados para determinar muitos aspectos da estrutura destes materiais.

O método de Rietveld usa uma abordagem de mínimos quadrados para refinar o perfil da linha teórica até que combine com o perfil medido experimentalmente pela difração de raios X. O procedimento permite refinar não só os parâmetros geométricos das fases presentes, como também considerar as características cristalográficas (FANCIO, 1999).

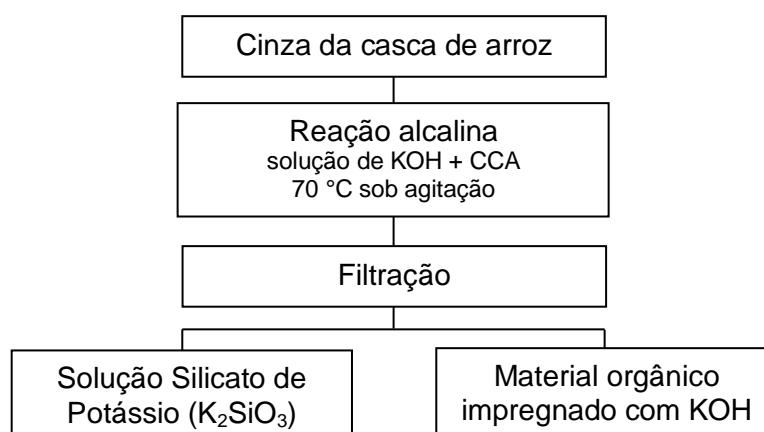
A quantificação pelo método de Rietveld baseia-se em três considerações iniciais (PHILIPPO *et al.* 1997): i) cada estrutura cristalina tem seu próprio espectro de difração caracterizado pelas posições e intensidades de cada pico de difração; ii) a superposição dos espectros de difração faz-se por simples adição, sem interferência; e iii) a integral da superfície do espectro de cada fase é proporcional à porcentagem da fase na mistura.

Os dados quantitativos são deduzidos de fatores de escala, após a superposição e minimização de diferenças de espectros medidos e calculados, sendo este obtido a partir de modelamento de cada fase na mistura.

#### 4.3. Obtenção da sílica a partir das cinzas de cascas de arroz

A sílica foi obtida das CCA por reação com solução de hidróxido de potássio (KOH), segundo Kalapathy *et al.* (2002), com modificação. A solução de silicato de potássio formada foi separada do resíduo sólido por filtração. O diagrama do processo de extração está representado na Figura 11 abaixo.

Para avaliar a melhor solução extratora foram utilizadas as concentrações de 1, 2, 4, 6, 8 e 10 mol L<sup>-1</sup> de KOH, sob intensa agitação, em temperatura de 70 °C e em diferentes tempos: 1, 2, 4 e 6 horas.



**Figura 11.** Diagrama para a obtenção de silicato de potássio a partir da CCA.

A obtenção da sílica foi feita adicionando-se solução de KOH à CCA em béquer de polipropileno, em proporção de 4,0 mL de solução para cada 1,0 g de amostra, com

aquecimento e agitação intensa. Após o período de reação e resfriamento a temperatura ambiente, a solução foi filtrada duas vezes, primeiramente em papel de filtro qualitativo com a maioria de poros com diâmetro de 14  $\mu\text{m}$ , seguida de filtração em papel de filtro quantitativo faixa azul com maioria de poros de diâmetro de 8  $\mu\text{m}$ , para filtração lenta. O filtrado foi armazenado em frasco vedado de polipropileno em temperatura ambiente.

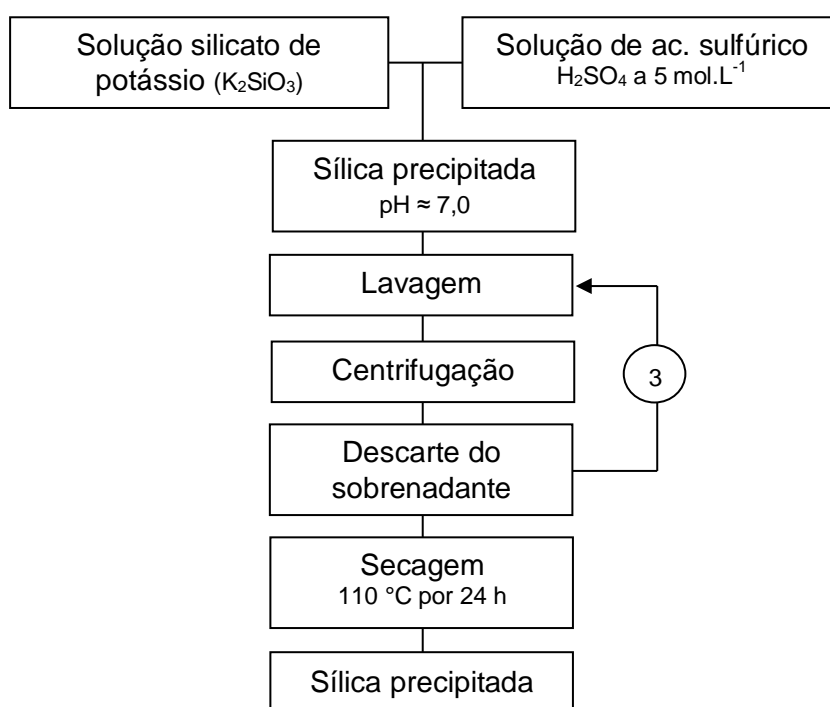
Após a filtração, o resíduo retido no papel de filtro (CCAFiltro) foi utilizado para a produção de carvão ativado, conforme descrito no item 4.6 abaixo.

#### 4.4. Quantificação do conteúdo de sílica obtido

A sílica obtida da solução de silicato de potássio, foi quantificada através de sua precipitação por adição de solução de ácido sulfúrico, conforme mostrado no diagrama da Figura 12.

A sílica precipitada foi quantificada por meio de análise de fluorescência de raios X (XRF), visto que a pesagem em balança analítica do material poderia representar a massa da sílica amorfa e do sal sulfato de potássio formado e presente mesmo após sucessivas lavagens, devido a co-precipitação do sal e seu “aprisionamento” pela sílica gel formada.

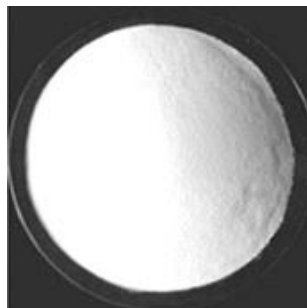
A sílica amorfa começou a precipitar quando o pH decresceu para valores menores que 10, após a adição de ácido sulfúrico, gota a gota. Ao atingir o valor de pH desejado (pH  $\sim 7,0$ ), a mistura foi centrifugada a 3500 rpm (força centrífuga relativa = 1068,56 g) por 10 min. O sobrenadante foi descartado. Foi adicionada água ao tubo e o material foi novamente centrifugado, sendo este procedimento repetido por 3 vezes.



**Figura 12.** Diagrama para a precipitação da sílica a partir da solução de silicato de potássio.



O gel separado por centrifugação foi seco em estufa a 110 °C por 24 h, sendo então chamado de sílica precipitada (Figura 13). Posteriormente a sílica foi pesada e submetida à análise de XRF. Os resultados obtidos foram submetidos à análise de variância e as médias das repetições por tratamento realizado foram comparadas pelo teste de Tukey a 5 % de probabilidade, para eleição dos melhores parâmetros de extração da sílica.



**Figura 13.** Sílica precipitada obtida a partir da solução de silicato de potássio.

#### 4.5. Planejamento fatorial e análises estatísticas

O planejamento fatorial foi delineado com o intuito de determinar a influência de duas variáveis quantitativas controláveis: concentração da solução alcalina de KOH e tempo utilizado na obtenção da sílica a partir da CCA, como descrito nos itens 4.2 e 4.3, sobre o rendimento de SiO<sub>2</sub>, obtida por precipitação (Eq.1).

$$\eta(\%) = \frac{m_{\text{ext}} \times 100}{m_{\text{SiO}_2}} \quad (\text{Equação 1})$$

onde,  $\eta(\%)$  representa o rendimento da obtenção de sílica (SiO<sub>2</sub>);  $m_{\text{ext}}$ , significa a massa obtida de SiO<sub>2</sub> amorfa; e  $m_{\text{SiO}_2}$  simboliza a massa de SiO<sub>2</sub> na CCA. A quantificação das massas foi feita através de análise de XRF.

Conforme descrito anteriormente, foi estudado o efeito do fator concentração em 6 níveis, 1, 2, 4, 6, 8 e 10 mol L<sup>-1</sup>, e o efeito do tempo de extração em 4 níveis: 1, 2, 4 e 6 h. Havendo 6 níveis num fator e 4 níveis no outro, foram necessários 24 ensaios diferentes, e o planejamento fatorial é classificado como: 6 x 4. Todos os ensaios foram feitos em triplicata, o que resultou em um número de 72 ensaios.

A análise de variância (ANOVA) foi empregada para o conjunto de médias dos rendimentos das repetições de precipitação de SiO<sub>2</sub> em peso, que variaram devido as condições de reação: concentração da solução de KOH e tempo de reação.

A hipótese de nulidade (H<sub>0</sub>) testada foi a de que não havia diferença entre as médias dos rendimentos. Para verificar esta hipótese, portanto, a razão entre o quadrado médio dos rendimentos (QM) e o quadrado médio do resíduo estatístico (QM<sub>R</sub>), foi calculada, sendo este valor, que é denominado estatística F, comparado ao valor tabelado em função do nível de significância adotado no teste e dos graus de liberdade do rendimento e do resíduo.

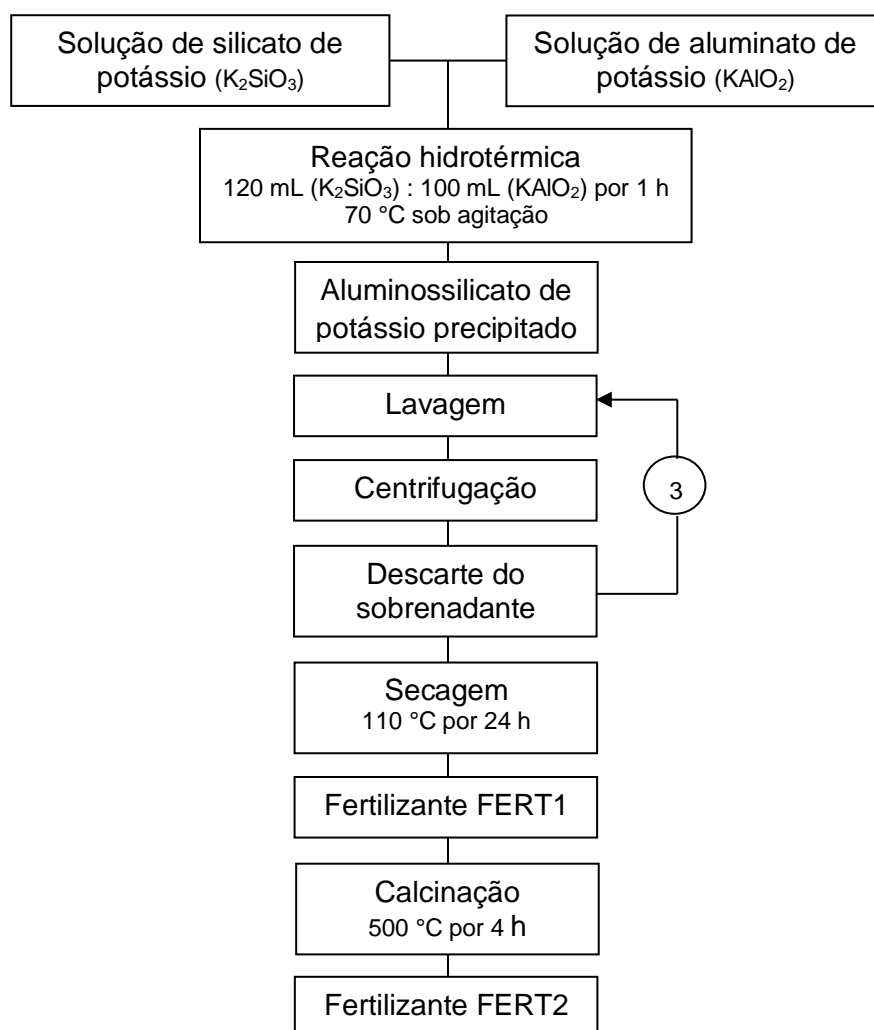
Neste estudo, a hipótese  $H_0$  foi rejeitada na ANOVA, ou seja, houve diferença entre as médias de rendimento em 5 % de significância. Devido a esta rejeição, o teste de Tukey foi utilizado para verificar quais médias diferiram entre si, considerando a variação dos tratamentos.

O teste de Tukey é um teste de comparação de médias recomendado quando o objetivo é determinar os melhores tratamentos dentro de um grupo, ou seja, comparar todos os tratamentos entre si. O teste de Tukey foi aplicado segundo Ferreira (2000). Os resultados foram analisados com auxílio do software Assistat versão 7.6 beta.

#### 4.6. Síntese de fertilizantes minerais fonte de silício e potássio

##### 4.6.1. Síntese hidrotérmica

Os fertilizantes FERT1 e FERT2 foram sintetizados diretamente a partir da solução de silicato de potássio obtida da CCA, produzida com os parâmetros que mostraram melhor eficiência de extração, através de reação com aluminato de potássio, conforme Figura 14.



**Figura 14.** Diagrama para a síntese hidrotérmica dos fertilizantes FERT1 e FERT2.

A adição de aluminato de potássio ( $\text{KAlO}_2$ ) foi feita com o intuito de formar um material com estrutura química análoga aos feldspatos potássicos ( $\text{K}_{x/n}[(\text{AlO}_2)(\text{SiO}_2)] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ). A introdução do alumínio na forma aniônica, ou seja, o íon aluminato  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  para misturas reacionais de baixa relação  $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$  é vantajosa, pois se o alumínio for adicionado na forma de sais, após ajuste de pH ou adição de uma solução de silicato alcalino, pode ocorrer a formação indesejada de sais alcalinos que precipitam na formação do gel (FERNANDES, 2006).

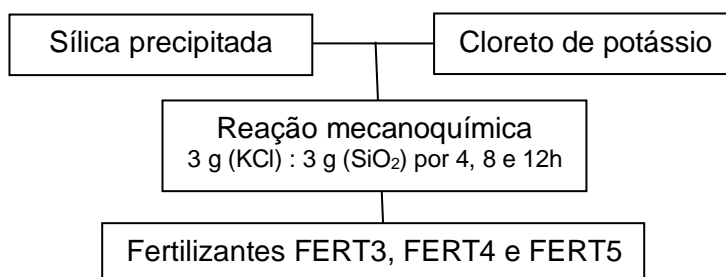
A solução de aluminato de potássio foi preparada com a reação de 50,00 g de alumínio metálico (papel alumínio) e 1,0 L de solução de hidróxido de potássio  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ . A reação foi realizada em capela com boa exaustão devido ao desprendimento de gás hidrogênio. Após seu preparo, a solução foi armazenada em frasco de polipropileno bem vedado, visto que é importante que a solução não fique em contato com o gás carbônico ( $\text{CO}_2$ ) do ar, para evitar a formação de óxidos de alumínio hidratados.

Como mostrado no diagrama da Figura 14, os fertilizantes foram preparados com a adição da solução de silicato de potássio sobre a de aluminato de potássio em béquer de polipropileno, sob agitação constante com uso de agitador magnético, em temperatura de  $70^\circ\text{C}$ , na relação volumétrica de 120,0 mL e 100,0 mL, respectivamente. Após a formação do gel, a agitação continuou de forma manual com auxílio de um bastão de polipropileno por aproximadamente mais 5 minutos. O gel formado foi filtrado em papel de filtro qualitativo e lavado com água destilada, com posterior secagem em estufa a  $110^\circ\text{C}$  por 24 h. O material sintetizado foi chamado de fertilizante FERT1.

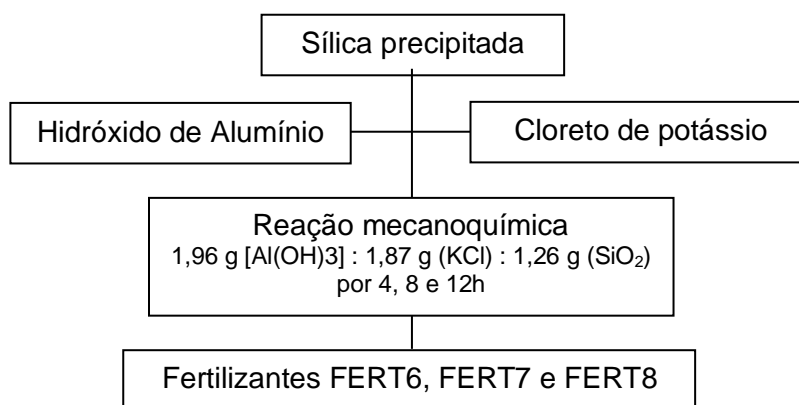
Parte do fertilizante 1 foi calcinado a  $500^\circ\text{C}$  por 4 horas em forno mufla de marca Quimis com taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ , formando o fertilizante FERT2.

#### 4.6.2. Síntese mecanoquímica

Foi estudada a síntese de fertilizantes fontes de silício e potássio através de duas rotas de preparo por meio de reação mecanoquímica. A rota 1 consistiu na moagem da sílica amorfa extraída da CCA com o reagente cloreto de potássio (KCl) de grau analítico na proporção 1 : 1 de massa (Figura 15). A rota 2 consistiu na moagem dos mesmos reagentes utilizados na primeira rota, com adição de hidróxido de alumínio  $[\text{Al}(\text{OH})_3]$  de grau analítico. Na rota 2, a massa utilizada dos reagentes foi calculada a fim de reproduzir a proporção molar do feldspatoide kalsilita ( $\text{KAlSiO}_4$ ), ou seja, 1 mol K : 1mol Al : 1mol Si (Figura 16).



**Figura 15.** Diagrama para a síntese mecanoquímica dos fertilizantes FERT3, FERT4 e FERT5 pela rota 1.



**Figura 16.** Diagrama para a síntese mecanoquímica dos fertilizantes FERT6, FERT7 e FERT8 pela rota 2.

As sínteses ocorreram através de reações mecanoquímicas pela moagem da mistura dos reagentes em massa em moinho planetário de zircônia. Trata-se de um equipamento Fritsch, modelo Pulverisette 2, rotação de trabalho 70 rpm (força centrífuga = 0,2876 g), vaso de zircônia de 10,5 cm de diâmetro e disco de zircônia preso ao moinho por haste fixa. Os tempos de reação estudados foram de 4, 8 e 12 h, dando origem aos produtos denominados fertilizantes FERT3, FERT4 e FERT5, na rota 1, e FERT6, FERT7 e FERT8, na rota 2, respectivamente.

#### 4.7. Ensaios de liberação dos fertilizantes

Um estudo preliminar da solubilidade dos fertilizantes produzidos foi feito, a fim de determinar quais apresentavam melhores resultados entre os dois fertilizantes sintetizados por reação hidrotérmica e os seis por reação mecanoquímica.

O ensaio foi realizado em incubadora Tecnal modelo TCM44, com controle de temperatura, mantida em 25°C. Em um bquer foi adicionado um grama do fertilizante a ser analisado em 200 mL de água destilada. As misturas foram mantidas na incubadora por 6 h, sem agitação. Os ensaios dos 8 fertilizantes produzidos foram feitos em triplicata. Em seguida a mistura foi filtrada em filtro de papel quantitativo, o material retido foi descartado e

a solução foi analisada em fotômetro de chama de marca Digimed, modelo NK-2000, para determinação do teor do íon potássio ( $K^+$ ) solubilizado.

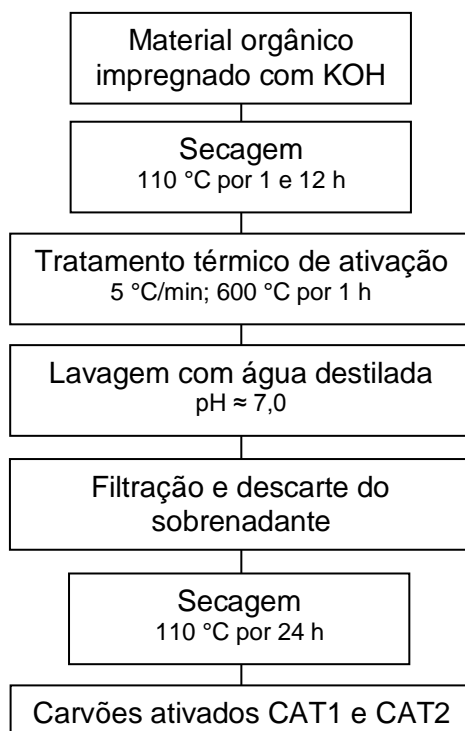
Novos ensaios de solubilidade com os fertilizantes eleitos como melhores de cada rota foram feitos. Uma curva de solubilidade foi proposta experimentalmente através do estudo em diferentes tempos: 3, 6, 12, 24, 36 e 48 h, e com uso de três meios: água destilada; solução de ácido cítrico ( $C_6H_8O_7$ )  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , com o intuito de imitar os ácidos orgânicos existentes na solução do solo; e solução de ácido clorídrico (HCl)  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  (MANGRICH *et al.*, 2001). Estes testes de solubilidade foram efetuados segundo metodologia oficial de análises da *Association of Official Analytical Chemists* (AOAC, 1990). Um grama de amostra seca do fertilizante estudado foi adicionado a 150 mL da solução de HCl, 150 mL da solução de ácido cítrico e 200 mL de água destilada em erlenmeyer e mantidos na incubadora durante o período a ser estudado. As misturas foram posteriormente filtradas em papel de filtro quantitativo, o material retido foi descartado e a solução foi armazenada em frasco âmbar em geladeira, para posterior análise dos teores de potássio (K) e silício (Si) liberados.

A determinação do teor de K e Si na solução filtrada foi feita com uso de espectrômetro de emissão ótica por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) de marca Varian modelo 720-ES axial, com potência de 1,2 kW, fluxo de ar auxiliar de  $1,5 \text{ L min}^{-1}$ , fluxo do plasma de  $15 \text{ L min}^{-1}$ , pressão do nebulizador de 200 kPa, com uso de gás argônio de grau analítico da White Martins e tempo de análise de cada amostra de cerca de 1 minuto.

#### 4.8. Preparo dos carvões ativados

O material sólido que ficou retido no filtro de papel após a lixiviação alcalina da sílica a partir da CCA, foi utilizado como precursor para o preparo de carvão ativado. O agente ativador utilizado para o processo de ativação química foi o hidróxido de potássio (KOH), com o qual este material, predominantemente orgânico, estava impregnado. A Figura 17 mostra o diagrama para o preparo das amostras dos carvões ativados CAT1 e CAT2.

Existem vários parâmetros que podem interferir na produção do carvão ativado, como o fluxo de gás, a taxa de aquecimento, a temperatura final e o tempo de residência do material durante o tratamento térmico de ativação, além do tempo que a amostra misturada ao agente ativador permanece exposta à atmosfera. Neste trabalho somente o parâmetro tempo de mistura do agente ativador e da amostra foi avaliado.



**Figura 17.** Diagrama das etapas de preparação dos carvões ativados CAT1 e CAT2.

O material precursor foi obtido como resultado do processo idealizado para extração da sílica, conforme descrito no item 4.2. A variável avaliada para a produção dos carvões ativados foi o tempo de secagem do resíduo, permanecendo o material em estufa a 110 °C por 1 ou 12 h antes do tratamento térmico de ativação (TTA).

O TTA foi realizado em forno horizontal da EDG Equipamentos e Controles Ltda, modelo FTHV-20 10P BI-PARTIDO. O TTA teve taxa de aquecimento de 5 °C.min<sup>-1</sup>, com patamar de 400 °C por 1 h, nova taxa de aquecimento de 5 °C.min<sup>-1</sup> e com patamar final de 600 °C por 1 h, seguido de resfriamento até temperatura ambiente. As condições operacionais utilizadas no processo de ativação foram definidas a partir de dados encontrados na literatura (DIAZ-TERAN *et al.*, 2003; AHMADPOUR & DO, 1997; MOLINA-SABIO & RODRIGUEZ-REINOSO, 2004). O patamar intermediário de 400 °C por 1 h teve o objetivo de permitir a desidratação da mistura do precursor com o KOH.

As amostras ativadas foram sujeitas a processo de lixiviação, que consistiu em colocar o material em 200 mL de água destilada por 20 min sob agitação. Decorrido este tempo, o material foi filtrado em papel quantitativo e lavado até pH neutro, a fim de retirar espécies solúveis em água nesse pH. O material retido no filtro foi seco em estufa a 110 °C por 12 h, sendo posteriormente moído em almofariz. Os materiais obtidos a partir do tempo de impregnação de 1 e 12 h, foram denominados CAT1 e CAT2, respectivamente.

#### 4.9. Caracterizações das matérias-primas e produtos:

##### 4.9.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

As análises de SEM foram realizadas em microscópio eletrônico de varredura Jeol modelo JSM 6360 LV (15kV) no Centro de Microscopia Eletrônica (CME – UFPR). O registro das imagens ocorreu por meio da utilização do software “The SEM control users interface”.

##### 4.9.2. Fluorescência de Raios X (XRF)

A análise de XRF foi realizada no LAMIR - UFPR, em equipamento da PAN analytical, modelo Axios Max, em tubo de raio X de ródio (Rh), com uso de pastilha prensada. A análise química feita foi a semiquantitativa, a qual detecta todos os elementos mais pesados que o flúor e presentes acima de 0,1 %. O tempo total de varredura foi de aproximadamente 6 minutos. Os resultados foram interpretados com auxílio do software da Omnia, versão Super Q 5.0 H, com resultados normalizados para 100 %. Esta normalização considera o resultado de uma análise de perda ao fogo, realizada em separado, onde a amostra foi aquecida a 1000 °C por um período de 3 horas.

##### 4.9.3. Difração de Raios X (XRD)

A análise por XRD foi realizada no Departamento de Química – UFPR, em difratômetro Shimadzu XRD-6000 com radiação Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ), tensão e corrente de fonte de 40 kV e 30 mA, respectivamente, e com os ângulos de varredura ( $2\theta$ ) de 05° a 90°. Os difratogramas experimentais foram interpretados com auxílio do software Philips X'Pert HighScore, através de comparação com padrões de referência do Centro Internacional de Dados de Difração (ICDD), presentes no banco de informações atualizado do software.

##### 4.9.4. Termogravimetria (TGA) e Análise Térmica Diferencial (DTA)

As medidas de análise térmica, TGA e DTA, foram realizadas em equipamento Mettler-Toledo TG/SDTA 851, sob fluxo de oxigênio de 50 mL.min<sup>-1</sup>, cadinhos de platina, taxa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup> e na faixa de temperatura de 20 a 1000 °C, no LAMIR - UFPR.

##### 4.9.5. Espectroscopia no Infravermelho Médio por Transformada de Fourier (FTIR) por Transmitância e por Reflectância Difusa (DRIFT)

A espectroscopia FTIR foi realizada no Departamento de Química – UFPR. Os espectros obtidos por transmitância foram registrados em espectrômetro BOMEN, modelo

MB-100, na região de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ . Foram utilizadas pastilhas de KBr obtidas por prensagem de misturas preparadas com aproximadamente 0,001 g de amostra e 0,099 g de KBr de grau espectroscópico. A mistura foi macerada em gral de ágata e submetida a uma pressão de aproximadamente sete toneladas, em prensa especial, transformando-se em um disco translúcido, de cerca de 1 cm de diâmetro. Foram acumuladas 64 varreduras com resolução de 2  $\text{cm}^{-1}$ .

Foram obtidos também espectros FTIR por reflectância difusa (DRIFT) na região de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  (infravermelho médio), em equipamento Bruker Vertex 70. Cada espectro foi adquirido com uma média de 64 varreduras, com resolução de aproximadamente 2  $\text{cm}^{-1}$ .

Os espectros DRIFT registrados foram convertidos em unidades Kubelka-Munk (KM). A equação original de Kubelka-Munk relaciona a reflectância difusa absoluta (R) com os coeficientes de espalhamento, s, e absorção molar, k.

$$f(KM) = \frac{(1 - R)^2}{2R} = \frac{k}{s}$$

A equação de Kubelka-Munk cria uma relação linear entre a intensidade espectral relativa (em relação a um padrão) e a concentração, e tem sido amplamente utilizada para exposição dos resultados de DRIFT.

Além da conversão em unidades KM, a segunda derivada (2d) dos espectros DRIFT foi usada para determinação de número de onda de bandas sobrepostas. Além disso, os espectros 2d foram multiplicados por -1 para obter bandas que apontam para cima, por conveniência.

O FTIR por reflectância difusa tem sido amplamente utilizado para sólidos pulverizados e, comparado à espectroscopia no infravermelho por transmitância, possui a vantagem de necessitar de menor tempo para o preparo das amostras.

#### 4.9.6. Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)

O espectro de EPR foi registrado em espectrômetro Bruker EMX, em temperatura ambiente, operando em banda-X (aproximadamente 9,5 GHz), empregando 100 kHz de frequência e campo magnético de 5000 gauss. As medidas de EPR foram efetuadas com amostras sólidas pulverizadas, o sólido foi acondicionado em tubo de quartzo e levado para análise no aparelho. O equipamento está localizado no Departamento de Química – UFPR.

#### 4.9.7. Ressonância Magnética Nuclear (NMR)

Os espectros foram registrados no Laboratório Multiusuário de NMR de Sólidos do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro (IQ-UFRJ).



As amostras da CCA e dos fertilizantes eleitos como melhores foram caracterizadas por espectrometria de ressonância nuclear de  $^{29}\text{Si}$ , no estado sólido, em equipamento Bruker, modelo Avance III - 400 (9,4 Tesla), com uma sonda de 7 mm multinuclear de dois canais, porta-amostra de óxido de zircônio de 7 mm de diâmetro com tampa Kel-F e velocidade de rotação de 5 kHz. Os espectros foram obtidos empregando-se a sequência de pulso de polarização direta, com desacoplamento de alta potência de hidrogênio, com intervalo entre os pulsos de 60 s, número de acumulações de 256 e tempo de análise por amostra de 270 min. Uma amostra de caulinita (d-91,5 ppm) foi utilizada como referência secundária para a medida dos deslocamentos químicos (espectros SP ou CP).

As amostras da CCA e dos carvões ativados produzidos foram caracterizados por NMR de  $^{13}\text{C}$  no estado sólido, no mesmo equipamento Bruker descrito anteriormente, porém com sonda de 3,2 mm de três canais, porta amostra de zircônio de 3,2 mm, com tampa de Vespel e velocidade de rotação de 12.000 Hz. Os espectros foram obtidos empregando-se a sequência de pulso de polarização cruzada, com pulso  $\pi/2$ , com tempo de contato de 1000  $\mu\text{s}$ , intervalo entre os pulsos de 2 s, número de acumulações de 16.384 e tempo de análise por amostra de 300 min. A referência adotada foi o C=O da glicina (176,0 ppm) para a medida dos deslocamentos químicos.

#### 4.9.8. Espectrometria por dispersão de energia de raios X (EDS)

A espectrometria por dispersão de energia de raios X (EDS) foi realizada por um detector de raios X acoplado ao SEM, o qual permite coletar fótons produzidos pelo feixe de elétrons primários. O resultado é um espectro de energia que permite identificar os elementos químicos presentes na amostra na região em análise.

#### 4.9.9. Medida de área superficial – Método BET

Isotermas de adsorção de nitrogênio foram obtidas em um analisador de sorção de gás QUANTACHROME, modelo NovaWin 1994-2007. As amostras foram pré-tratadas com aquecimento a 400 °C em vácuo durante duas horas. As análises foram feitas em temperatura de 77,3 K com uso de nitrogênio líquido. As áreas superficiais específicas das amostras foram calculadas utilizando o método com pontos-múltiplos Brunauer-Emmet-Teller (BET).

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Caracterização da matéria-prima: Cinza da Casca do Arroz (CCA)

#### 5.1.1. Fluorescência de Raios X (XRF)

A Tabela 2 apresenta o resultado da determinação analítica por XRF em teores dos elementos químicos, com os padrões sob a forma de óxidos, da amostra de CCA. O teor de sílica no material é alto (92,3 %), o que é extremamente satisfatório para o objetivo do trabalho.

Quanto às impurezas presentes no material, os óxidos de potássio e de fósforo, geralmente, são oriundos do fertilizante usado na plantação do arroz, ao passo que, os outros óxidos, notadamente os óxidos de cálcio, magnésio e sódio são provenientes do reservatório do solo. De modo geral, a composição química da CCA varia em função do solo, do tipo e composição dos fertilizantes usados, bem como do tipo de arroz cultivado (GAVA, 1999).

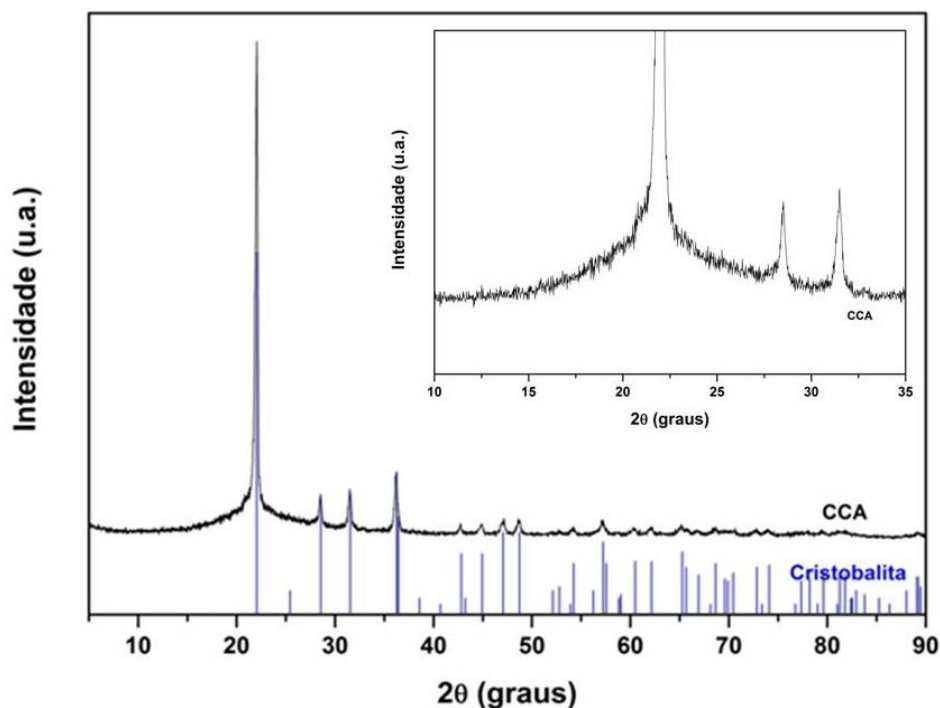
**Tabela 2.** Análise elementar por XFR da cinza da casca do arroz

Nome do componente	SiO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MgO	MnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O
Concentração (%)	92,3	3,9	1,4	0,8	0,7	0,4	0,2	0,2	0,1	0,1

#### 5.1.2. Difração de Raios X (XRD)

Para identificar o índice de cristalinidade e a composição mineralógica da CCA foi feita a análise por difração de raios X (Figura 18). Como pode ser verificado, a CCA compõem-se basicamente de sílica na forma amorfa e cristalina. O fenômeno de cristalização neste material foi devido às temperaturas aplicadas na queima, superiores a 800 °C, que é a temperatura mais provável para início da cristalização da sílica presente na CCA (KAPUR, 1985; NAKATA & SUZUKI, 1989).

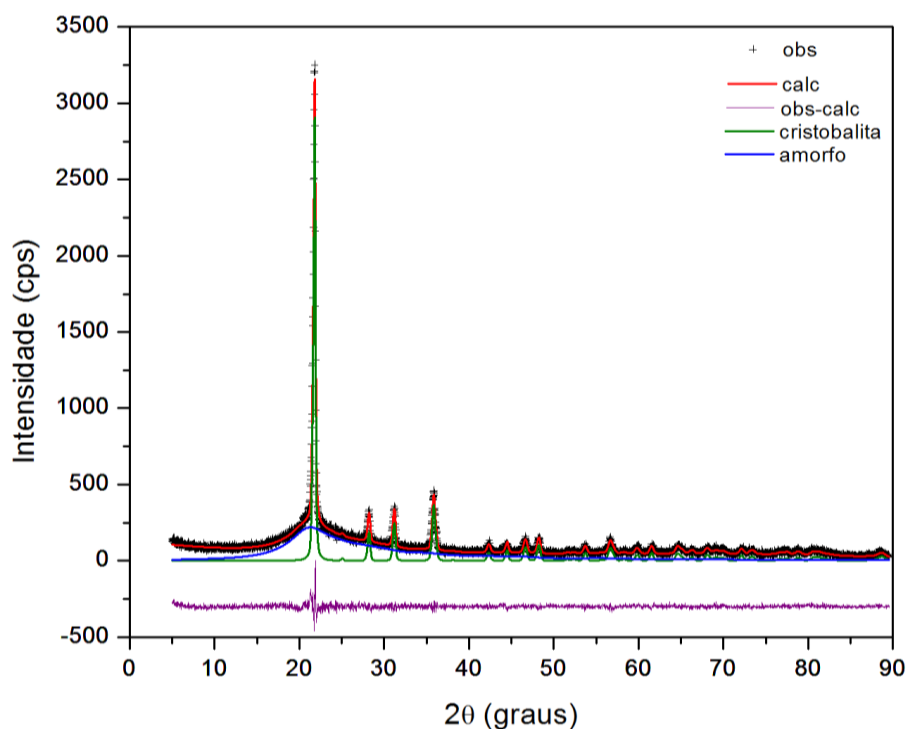
Constata-se a presença de picos da cristobalita, conforme comparação com os picos do mineral mostrado na parte inferior da figura 19 (PLUTH, *et al*, 1985). A cristobalita é um polimorfo do quartzo (FUBINI, 1998). Evidencia-se também a presença de uma reflexão larga centrada em 21,8°, que é atribuída à sílica amorfa (RAMBO, 2009). O alargamento do pico observado nesta região está associado à desordem do material.



**Figura 18.** Difratoograma de raios X de pó da CCA. As barras azuis na parte inferior da figura representam os picos de XRD da cristobalita, descrito por Pluth et al., 1985, padrão de referência do Centro Internacional de Dados de Difração (ICDD).

### 5.1.3. Quantificação das fases

Os resultados do refinamento dos dados obtidos a partir da análise de XRD da amostra de CCA é apresentado na figura 19. No gráfico de Rietveld apresentado nesta figura, aparecem as seguintes curvas sobrepostas ao perfil de difração observado: (i) em preto – difratograma obtido pelo equipamento de XRD (experimental); (ii) em vermelho – difratograma calculado pela função de intensidade do método de Rietveld; (iii) em verde: contribuição da fase cristobalita para o perfil total; e (iv) em azul - contribuição da fase amorfa para o perfil total. A curva em rosa representa a diferença entre o valor da intensidade observada e a calculada ( $y_{obs} - y_{calc}$ ).



**Figura 19.** Refinamento pelo método de Rietveld para a CCA.

Os indicadores numéricos que medem a qualidade do ajuste entre as intensidades são o índice de Bragg (Rwp), que mede a qualidade do ajuste entre as intensidades integradas observadas e calculadas; e o índice esperado (Rexp), que mede a qualidade das intensidades coletadas. Neste estudo, os valores dos indicadores encontrados foram  $Rwp = 11.1321\%$  e  $Rexp = 9.841934\%$ . Os valores de Rwp e Rexp próximos ( $Rwp/Rexp = 1,1311$ ), significa que os mesmos apresentam uma mesma tendência, sendo assim é possível considerar o refinamento como satisfatório.

A tabela 3 apresenta os valores da análise quantitativa de fases da sílica da CCA obtidos pelo refinamento de Rietveld.

**Tabela 3.** Análise quantitativa das fases da sílica da CCA, obtido pelo refinamento de Ritveld.

Fase	Quantidade
Amorfo	47 % em massa
Cristobalita	53 % em massa

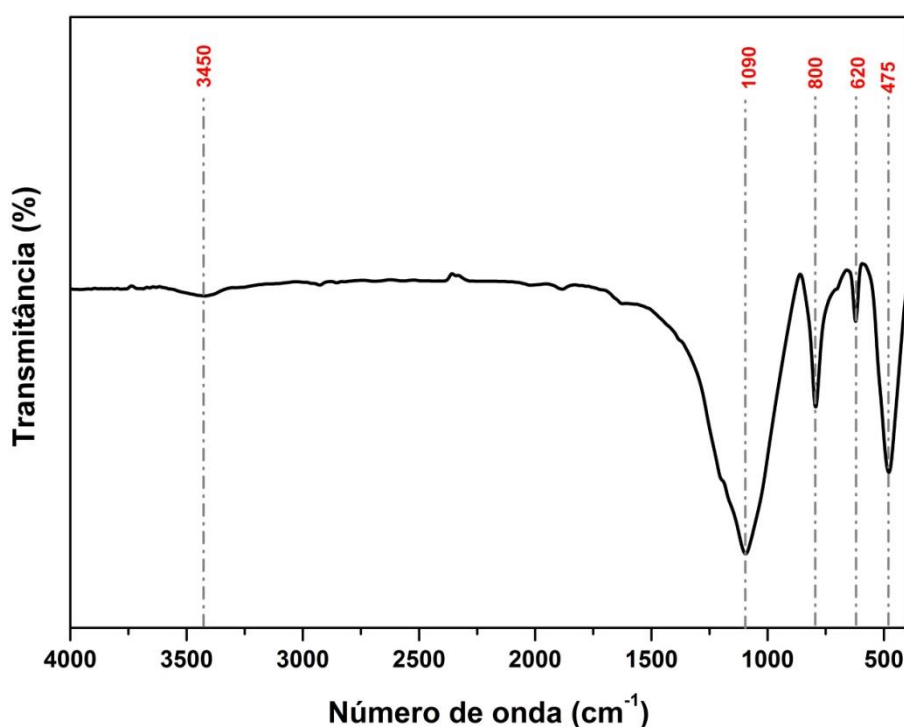
Conforme mostrado na tabela 3, a CCA utilizada neste estudo, possui 47% em massa do teor de sílica na fase amorfa e 53 % em massa na fase cristalina, na forma do mineral cristobalita.

#### 5.1.4. Espectroscopia no Infravermelho Médio por Transformada de Fourier (FTIR)

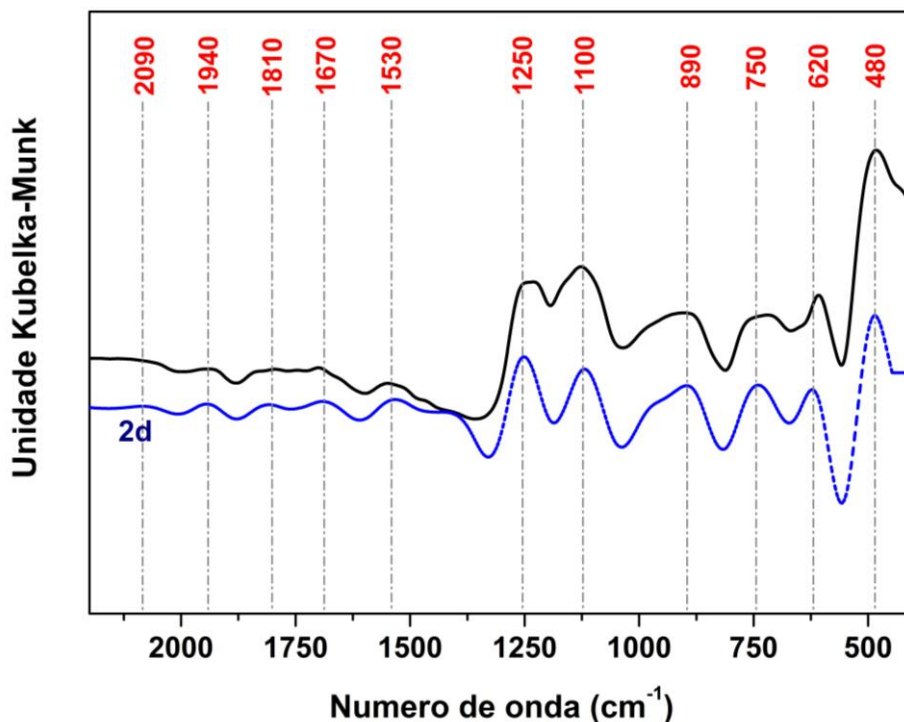
O espectro de FTIR da CCA apresentou bandas típicas de sílica (Figuras 20 e 21). As bandas de absorção próximas à 480 e 800  $\text{cm}^{-1}$ , podem ser originadas devido à presença da ligação Si-O, que pode ocasionar bandas características de absorção em 400- 500  $\text{cm}^{-1}$ , devido à vibração angular, e entre 800 e 1000  $\text{cm}^{-1}$ , graças ao estiramento vibracional da ligação (UMEDA & KONDOH, 2010). A banda em 620  $\text{cm}^{-1}$  pode ser formada quando o tetraédro de  $\text{SiO}_4$  apresenta-se na forma de cadeia, anel ou uma estrutura mais complicada, sendo assim, verificada uma banda de absorção ocorrendo entre 600 e 800  $\text{cm}^{-1}$ .

Os grupos siloxanos são caracterizados por, pelo menos, uma banda forte entre 1130-1000  $\text{cm}^{-1}$ , devido ao estiramento assimétrico Si-O-Si. Tetrâmeros ou pentâmeros cíclicos tem absorção próximo de 1100  $\text{cm}^{-1}$  (COLTHUP *et al.*, 1990), o que pode ter dado origem a banda neste comprimento de onda observada nos espectros.

O grupo Si-O-R (grupo alifático saturado, com absorção típica  $\sim 2900 \text{ cm}^{-1}$ ) tem, pelo menos, uma banda forte de absorção em 1100-1000  $\text{cm}^{-1}$  devido ao estiramento vibracional assimétrico Si-O-C. Este grupo absorve no mesmo lugar que o grupo Si-O-Si, descrito anteriormente, por isso as bandas localizadas próximas à 1100 e 800  $\text{cm}^{-1}$ , podem ser atribuída aos dois grupos. Os estiramentos assimétricos e simétricos de ligações Si-O-C podem dar origem a bandas próximas de 1100 e 850-800  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente (SILVERSTEIN *et al.*, 2005).



**Figura 20.** Espectro de FTIR por transmitância da amostra de CCA, obtido em pastilha de KBr.



**Figura 21.** Espectro de FTIR por reflectância difusa da CCA

Algumas bandas que apresentaram menor intensidade e, por isso, são menos evidentes no espectro de FTIR por transmitância (Fig.20), podem ser observadas no espectro da Figura 21.

A banda centrada em  $1250\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída ao estiramento C-OH, característico de ligações C-OH em anel aromático. As bandas localizadas entre  $1620$  e  $1720\text{ cm}^{-1}$  podem ser atribuídas a estiramento das ligações C=O de ácidos carboxílicos (COOH), ao passo que a banda em  $1530\text{ cm}^{-1}$  pode ser devido à vibração C=C em anéis aromáticos. A banda em  $1250\text{ cm}^{-1}$  pode ser devido à vibração assimétrica de C-O, a deformação da ligação OH de grupamentos COOH ou de C-OH de fenóis e de alcoóis terciários (NIEMEYER, 1992; STEVENSON, 1971; CELI, 1996).

A pequena banda larga localizada em  $3450\text{ cm}^{-1}$  (Fig.20) pode ser atribuída a presença do grupo SiO-H que absorve nessa região devido ao estiramento dos grupos O-H com ligações de hidrogênio. Esta banda pode ser originada também, graças à presença da água adsorvida na estrutura. A análise por infravermelho reforçou que a CCA é um material com alto teor de  $\text{SiO}_2$  e com baixo conteúdo de componentes orgânicos.

#### 5.1.5. Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)

A figura 22 apresenta o espectro de EPR da amostra de CCA em um intervalo de campo magnético de 50 a 5050 Gauss. O conteúdo orgânico da cinza, mesmo que

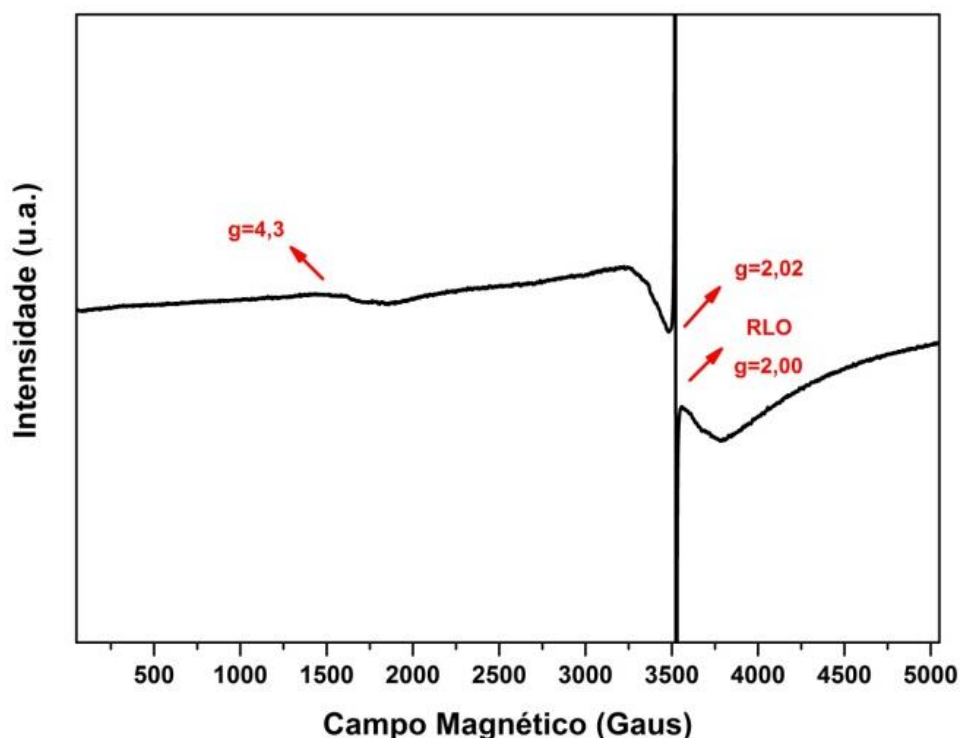
pequeno, pode ser evidenciado pela presença da linha estreita e característica do radical livre orgânico (RLO) sobre átomo de silício, com  $g \approx 1,999$ .

As linhas largas com valores de  $g \approx 2,02$  e  $g \approx 4,3$  podem ser atribuídas às de ressonância do íon  $\text{Fe}^{3+}$  em domínio concentrado e diluído, respectivamente (OLENDZKI, 2006). O elemento ferro, encontrado na constituição da CCA, é proveniente da absorção pela planta do elemento disponível no solo, principalmente na forma de  $\text{Fe}^{2+}$  (forma solúvel) ou quelatos de  $\text{Fe}^{3+}$ , principalmente com ligantes como sideróforos.

A linha com  $g \approx 2,02$  é característica de interações dipolo-dipolo entre íons  $\text{Fe}^{3+}$ , indicando a presença de agregados de espécies paramagnéticas (LOGINOV *et al.*, 1991; BERGER *et al.*, 1995), por esta razão, esta região é denominada de domínios concentrados de ferro.

A linha com  $g \approx 4,3$  é característica de  $\text{Fe}^{3+}$  em sítios tetraédricos ou octaédricos, com distorção rômica. Devido a maior distribuição, existe baixa interação entre os íons ferro, sendo esta região conhecida como de domínios diluídos de  $\text{Fe}^{3+}$  (BALAN *et al.*, 2000).

O  $\text{Fe}^{2+}$ , por ser uma espécie paramagnética com baixos tempos de relaxação, não pode ser identificado nesta análise espectroscópica.

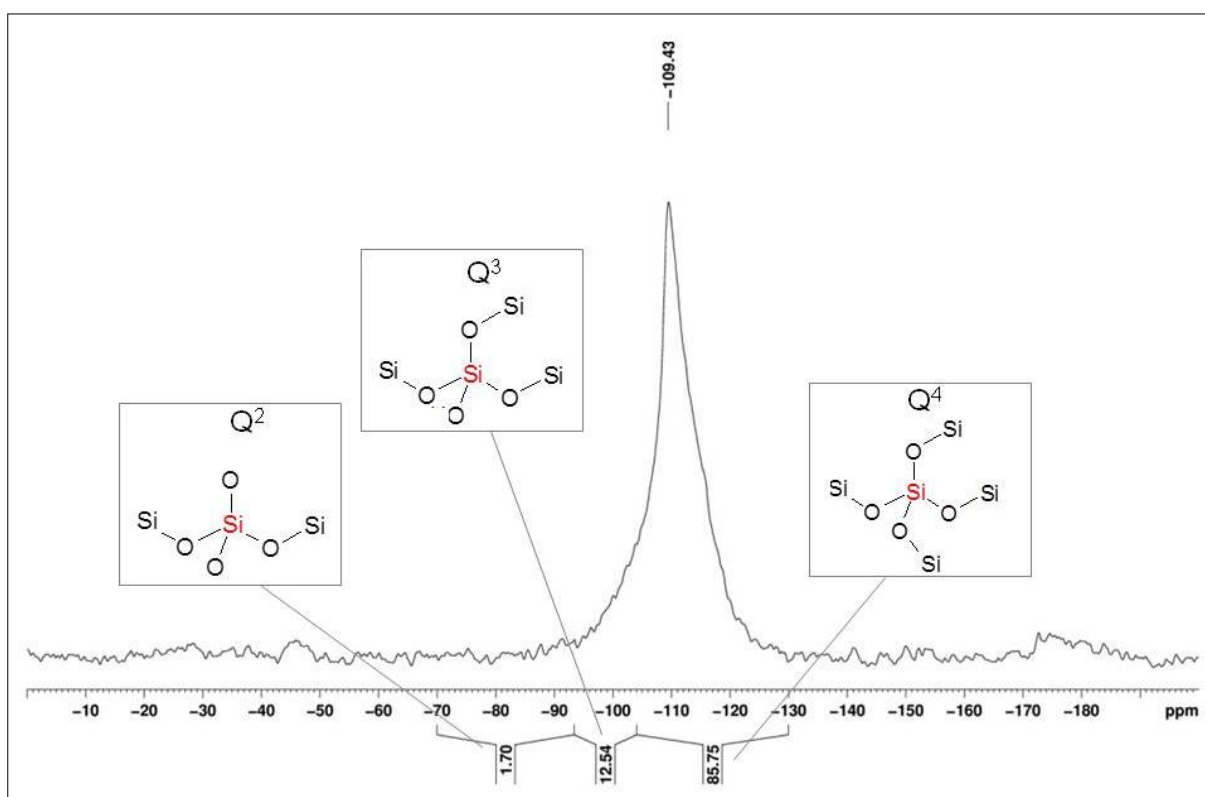


**Figura 22.** Espectro de EPR da amostra sólida de CCA obtido temperatura ambiente

### 5.1.6. Ressonância magnética nuclear (NMR)

A detecção de sinais de  $^{29}\text{Si}$  RMN em certas regiões de deslocamento químico, permite identificar, de acordo com dados da literatura (ENGELHARDT & MICHEL, 1987), as espécies  $Q^n$  existentes, possibilitando detectar quais sítios estruturais estão presentes nas amostras medidas. Os sítios  $Q^n$  denotam que o silício no tetraedro tem  $n$  conexões Si-O-Si. Para a amostra de CCA, obtivemos o espectro de  $^{29}\text{Si}$  RMN mostrado na figura 23.

O espectro apresenta basicamente um sinal assimétrico, intenso e largo na região de  $\approx -80$  a  $-125$  ppm. O sinal na região de  $-104$  a  $-130$  ppm é atribuído a grupos silicatos em sítios  $Q^4$ , o sinal na região de  $-93,5$  a  $-104$  ppm a sítios  $Q^3$  e o sinal na região de  $-70$  a  $-93,5$  ppm a sítios  $Q^2$ .



**Figura 23.** Ressonância magnética nuclear do  $^{29}\text{Si}$  da CCA.

A presença de grupos  $Q^2$  e  $Q^3$  está relacionada com os silícios da superfície das partículas de sílica. Em materiais com partículas de tamanho pequeno e alta porosidade, estes dois grupos são verificados em quantidade maior. O grupo  $Q^4$  é referente ao silício presente no interior das partículas, por isso, se tivéssemos sílica somente na forma de agregados com relação superfície/volume baixa, teríamos um sinal associado a  $Q^4$  muito mais intenso e o sinal associado a  $Q^3$  não seria observável.

A presença de grupos  $Q^2$  e  $Q^3$  está relacionada com os silícios da superfície das partículas de sílica. Em materiais com partículas de tamanho pequeno e alta porosidade,



estes dois grupos são verificados em quantidade maior. O grupo  $Q^4$  é referente ao silício presente no interior das partículas, por isso, se tivéssemos sílica somente na forma de agregados com relação superfície/volume baixa, teríamos um sinal associado a  $Q^4$  muito mais intenso e o sinal associado a  $Q^3$  não seria observável.

De acordo com Rejmak, *et al.* (2012), a linha na região em torno de 109 ppm, correspondente a  $Q^4$  cristalinos, provavelmente de cristobalita, a qual foi detectada no difratograma de raios X. No espectro é possível também verificar a natureza amorfa dos sítios estudados devido a um notório alargamento da linha estudada.

Na tabela 4 está apresentada a quantidade das populações de Si nos diferentes sítios químicos obtidos.

**Tabela 4.** Ressonância magnética nuclear do  $^{29}\text{Si}$  da CCA.

Amostra	% $Q^2$ $\delta$ , ppm -70 a -93,5	% $Q^3$ $\delta$ , ppm -93,5 a -104	% $Q^4$ $\delta$ , ppm -104 a -130
CCA	1,7	12,5	85,8

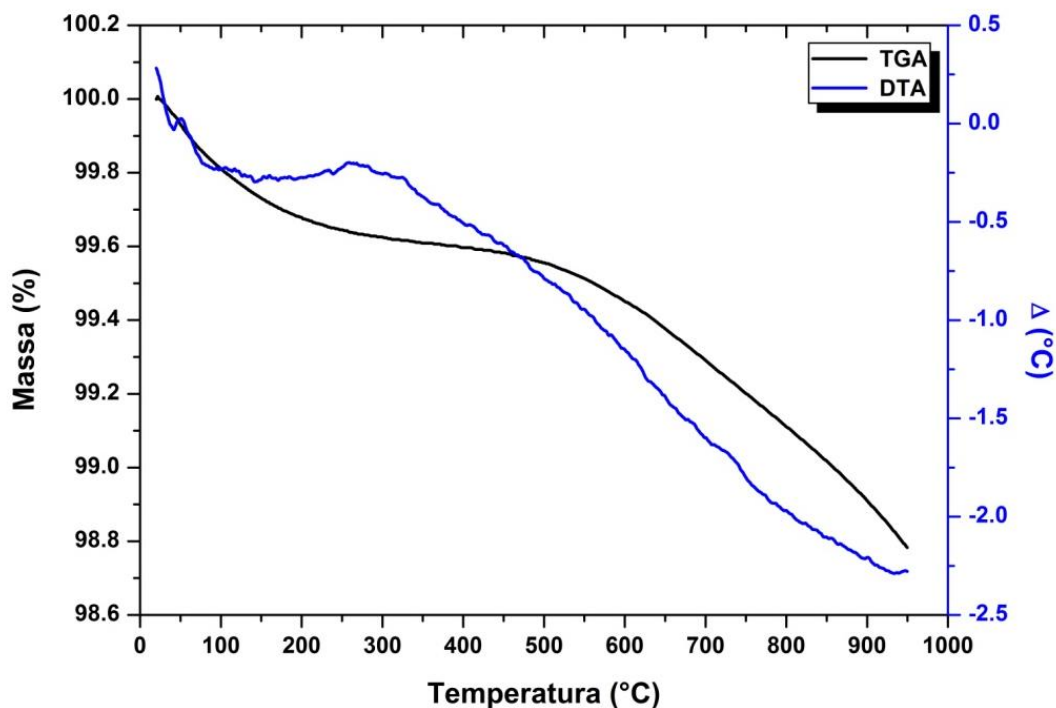
Considerando que os grupos  $Q^3$  e  $Q^2$  correspondem à região superficial das partículas de sílica, ao passo que os grupos  $Q^4$  correspondem a regiões interiores destas partículas, uma relação média de  $(Q^3+Q^2)/Q^4 \approx 0,17$  demonstra um alto volume em relação à superfície, ou seja, partículas com baixas superfícies específicas.

#### 5.1.7. Termogravimetria (TGA) e Análise térmica diferencial (DTA)

A Figura 24 apresenta os resultados obtidos da termogravimetria da CCA utilizada no estudo. Por tratar-se de um material previamente submetido a altas temperaturas, não foi observada perda de massa significativa durante o ensaio.

A perda de massa observada a partir de 500 °C pode ser atribuída à saída de voláteis e a queima dos compostos orgânicos presentes ainda que em pequena quantidade na amostra, graças ao processo de combustão incompleta da casca do arroz realizado na indústria para geração de calor, ou a destruição de grupos silanóis.

A presença de material orgânico na CCA pode ser evidenciada no item 5.1.1., onde a análise elementar por XRF confirmou que o material apresenta em sua composição uma concentração de 3,9 % de carbono, expresso na forma de seu óxido ( $\text{CO}_2$ ). A perda de massa observada na curva de TGA foi de apenas 1,2 % no intervalo de estudo de 0 a 100 °C, embora era esperado uma perda semelhante ao teor de carbono encontrado na análise por XFR. Esta diferença pode ser devido ao erro experimental ou diferenças na precisão dos métodos.



**Figura 24.** Curvas de TGA e DTA da CCA em atmosfera de ar sintético.

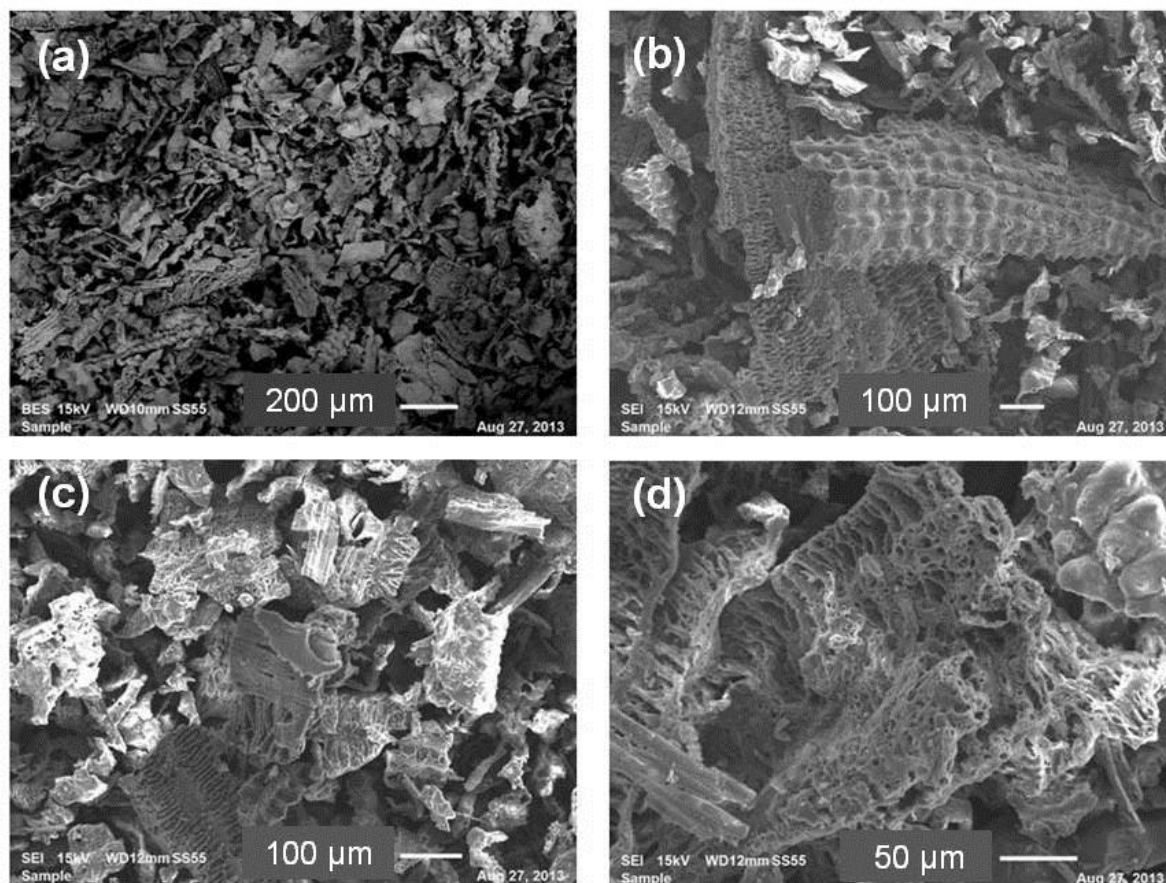
A presença de componentes orgânicos na CCA pode ainda ser verificada através de análise visual, visto que as cinzas possuem cor preta, devido à queima da casca não ter ocorrido de forma completa (Figura 10). Quando inteiramente queimada, a casca resulta numa cinza de cor acinzentada, branca ou púrpura, dependendo das impurezas presentes, das condições de queima e do tipo de arroz (HOUSTON, 1972). A cor púrpura pode ser obtida na queima de cascas de arroz roxo, também conhecido como arroz preto, que possuem esta coloração devido ao alto teor de antocianinas.

#### 5.1.8. Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

A Figura 25 apresenta as micrografias eletrônicas da CCA. A Figura 25a, com magnificação de 65x, apresenta uma visão geral e mostra a heterogeneidade do material. A Figura 25b, mostra uma partícula com formato alongado e contorcido, com aparência de espiga de milho provocado pelo processo de queima (AMICK, 1982). Nesta micrografia, é visível também o detalhe da ondulação da epiderme externa, região que concentra o maior percentual de sílica (JAMES & RAO, 1985).

As Figuras 25c e 25d mostram, com maior detalhamento, a epiderme interna das partículas de casca de arroz presente na cinza. Nota-se que a mesma apresenta uma estrutura celular e porosa conhecida como esqueleto de sílica, resultante da remoção da

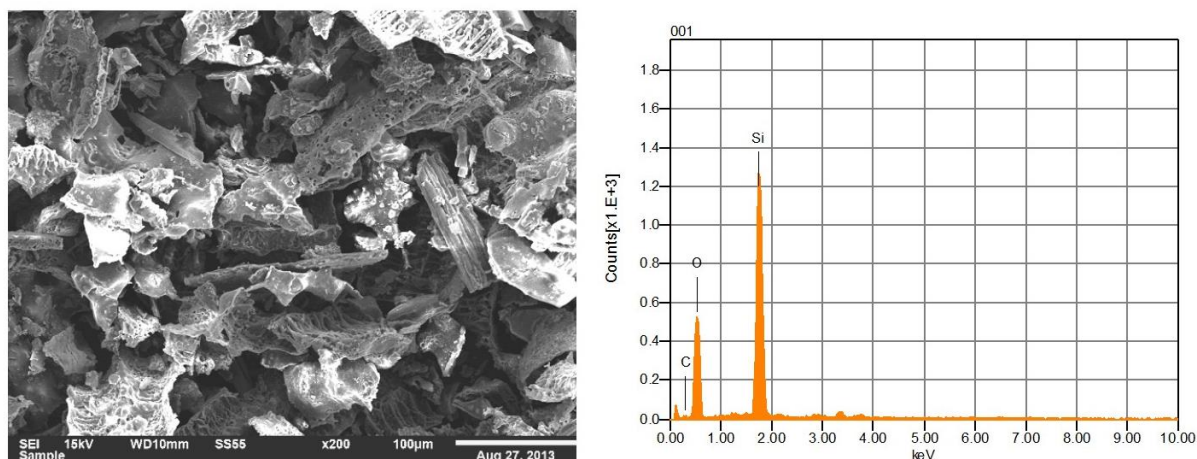
lignina e celulose durante a queima. A sílica presente na cinza está concentrada principalmente dentro da epiderme externa em direção ao meio da estrutura da casca, porém, uma pequena, mas significativa quantidade de sílica reside dentro da epiderme interna, adjacente ao grão de arroz (JAMES & RAO, 1985).



**Figura 25.** Micrografia eletrônica de varredura da CCA em diferentes magnificações: (a)65x; (b)100x; (c)140x e; (d)350x, detalhando as características típicas do material.

#### 5.1.9. Espectrometria por dispersão de energia de raios X (EDS)

A composição química elementar da CCA foi determinada por SEM com micro análise por detecção de espectroscopia de dispersão em energia (EDS, do inglês *Energy Dispersive Spectroscopy*). A análise de EDS da CCA, obtida a partir da SEM, é mostrada na Figura 26, apresentando o espectro obtido na área mostrada na imagem durante o processo de varredura. Pode-se observar o predomínio dos elementos químicos oxigênio e silício, comprovando o alto teor de sílica da amostra. Além disso, é verificada a presença de carbono, presente no material graças ao processo combustão incompleta do material. O Si, constitui cerca de 40,31% da matéria seca da CCA.



**Figura 26.** Micrografia da CCA com análise por EDS, em magnificação de 200x.

**Tabela 5.** Análise de EDS da CCA.

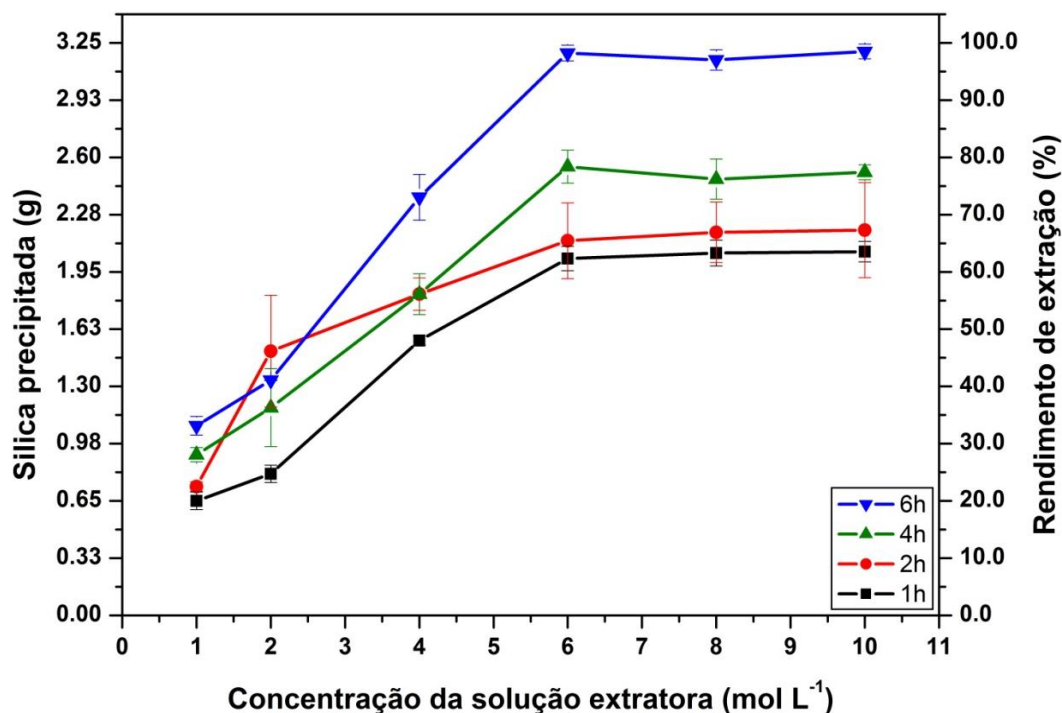
Amostra	Si	C	O
	-----% ms-----		
CCA	40,31	8,85	50,84

Os valores obtidos na análise de EDS (Tabela 5), diferem, embora não significativamente para os principais elementos, do resultado obtido na determinação analítica por XRF. O maior valor de carbono na análise por EDS, pode ser atribuído ao uso de fita dupla face de carbono para prender a amostra ao porta amostra do equipamento.

## 5.2. Quantificação da sílica obtida a partir de cinzas das cascas de arroz

A sílica amorfa obtida da CCA foi quantificada após precipitação devido ao abaixamento do pH da solução de silicato de potássio, como descrito no item 4.2. As variáveis independentes avaliadas utilizadas na reação de extração da sílica foram: o tempo de extração e a concentração da solução de KOH. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 27 e na Tabela 1.1, localizada no anexo 1.

Com base na Figura 27, pode ser observado que as médias de rendimento de sílica precipitada variaram com o tratamento adotado, aumentando seu valor de acordo com o crescimento do período de reação em todas as concentrações de KOH até o valor de 6 mol L<sup>-1</sup>, quando as médias de rendimento da extração tornaram-se praticamente constantes, atingindo uma eficiência de 98% de obtenção da sílica da CCA em fase amorfa, quantificada pelo método Rietveld (Tabela 3).



**Figura 27.** Quantificação da sílica precipitada em gramas e rendimento de extração em porcentagem, obtidos em diferentes tempos de reação e concentrações de solução de KOH.

### 5.3. Análise estatística

#### 5.3.1. Análise de variância e teste de Tukey para comparação das médias

Os resultados obtidos no processo de extração de sílica precipitada foram submetidos à análise ANOVA, como pode ser visto na Tabela 6.

A análise de variância realizada indicou diferença significativa entre as médias de rendimento para cada um dos tratamentos. Portanto, procedeu-se ao teste de Tukey para a comparação das médias, sendo os resultados apresentados na Tabela 7.

**Tabela 6.** Parâmetros de análise de variância

Fator de Variação	Graus de Liberdade	Soma dos quadrados	Médias Quadráticas	Teste F
<b>Dentro dos grupos</b>				
<b>Tempo</b>	3	7,18	2,39	146,49**
<b>Concentração</b>	5	31,24	6,25	382,66**
<b>Entre grupos</b>				
<b>Tempo*Concentração</b>	15	2,05	0,14	8,37**
<b>Tratamentos</b>	23	40,46	1,76	107,76**
<b>Resíduo</b>	48	0,78	0,02	
<b>Total</b>	71	41,25		

De acordo com o teste de Tukey para as médias de rendimento de precipitação da sílica, as médias de maiores valores, ou seja, aquelas que representam os tratamentos com maior eficiência de extração, e que não diferiram estatisticamente são as apresentadas com as letras aA, a saber: concentração x tempo: 6 mol L<sup>-1</sup> x 6 h; 8 mol L<sup>-1</sup> x 6 h; e 10 mol L<sup>-1</sup> x 6 h.

**Tabela 7.** Teste de Tukey para as médias de rendimento de produção de sílica (g), referentes às três repetições. Médias seguidas pelas mesmas letras, minúsculas nas colunas e maiúsculas nas linhas, não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey (95 %).

Tempo (h)	Concentração da solução de KOH (mol L <sup>-1</sup> )					
	1	2	4	6	8	10
1	0,65 bC	0,80 cC	1,56 bB	2,03 cA	2,06 cA	2,07 cA
2	0,73 bD	1,50 aC	1,83 bB	2,13 cAB	2,06 cA	2,19 cA
4	0,91 abC	1,18 bC	1,83 bB	2,55 bA	2,48 bA	2,52 bA
6	1,08 aC	1,33 abC	2,37 aB	<b>3,19 aA</b>	3,16 aA	3,20 aA

Por ser menos custoso, o tratamento com concentração da solução de KOH de 6 mol L<sup>-1</sup> e tempo de extração de 6 h, foi o escolhido para ser utilizado como fonte da solução de silicato de potássio necessária tanto para a reação hidrotérmica, quanto para a precipitação da sílica utilizada na reação mecanoquímica, ambos precursores na síntese dos fertilizantes minerais fontes de silício e potássio produzidos.

#### 5.4. Fertilizante fonte de silício e potássio sintetizado por reação hidrotérmica

##### 5.4.1. Ensaio preliminar de liberação de potássio

Como descrito no item 4.7, um estudo preliminar da solubilidade dos fertilizantes produzidos foi feito, a fim de avaliar o melhor tratamento utilizado em cada rota. Os resultados para os fertilizantes obtidos por reação hidrotérmica estão apresentados na Tabela 8. É possível verificar que, para um período de estudo de 6 horas, o fertilizante FERT2 apresentou menor porcentagem de liberação, de 29,6 %, em comparação ao fertilizante FERT1, que liberou 43,90 % de K.

Este resultado indica que o tratamento térmico, ao qual o fertilizante FERT1 foi submetido, dando origem ao FERT2, foi eficiente em diminuir cerca de 67,5 % a liberação do K em água, durante um período de 6 horas.

**Tabela 8.** Resultados obtidos em ensaio preliminar de liberação de potássio em água para os fertilizantes FERT1 e FERT2

Fert.	Concentração (mg L <sup>-1</sup> )			Média (mg L <sup>-1</sup> )	Desvio Padrão (mg L <sup>-1</sup> )	Liberação (%)	Desvio Padrão (%)
	1	2	3				
FERT1	774	740	725	746,3	25,1	43,9	1,5
FERT2	508	505	497	503,3	5,7	29,6	0,3

Visto que este estudo visa o desenvolvimento de um fertilizante com propriedades de liberação lenta, o fertilizante FERT2 foi eleito como melhor e, por isso, foi posteriormente caracterizado.

#### 5.4.2. Fluorescência de Raios X (XRF)

A Tabela 9 apresenta o resultado da análise por XRF da amostra do fertilizante FERT2 produzido neste estudo. O teor de sílica foi de cerca de 38,0 %, de potássio, expresso na forma de óxido, foi de 33,9 %, e o teor de Al, também expresso na forma de óxido, foi de 24,8%. A soma dos outros elementos encontrados foi de apenas 3,3%.

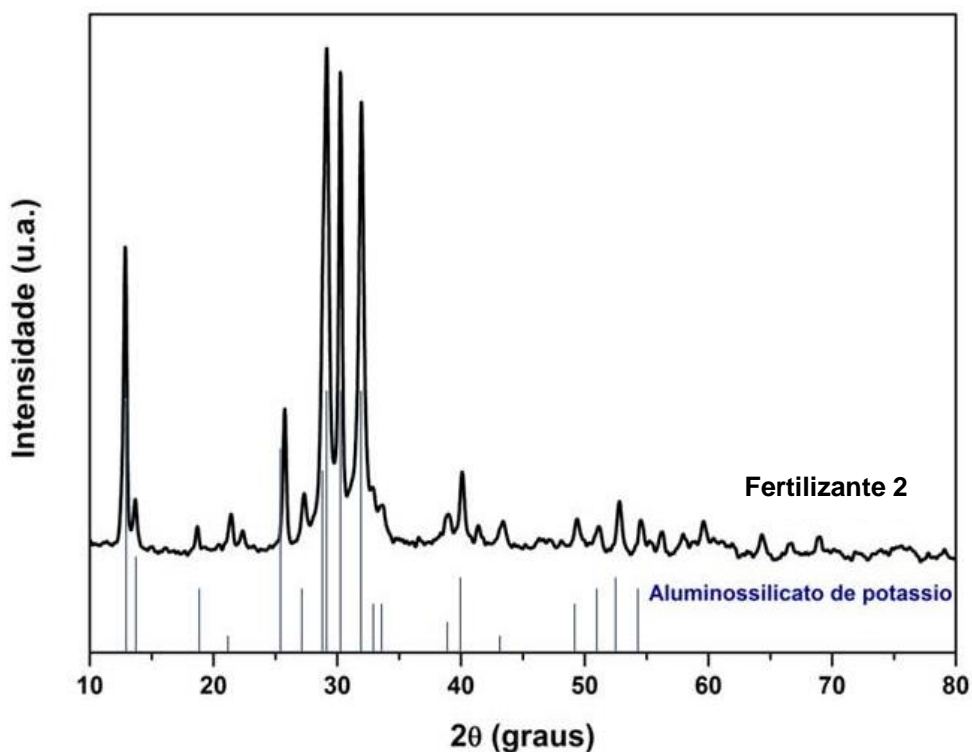
**Tabela 9.** Análise elementar do fertilizante FERT2 por XRF.

Nome do componente	SiO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O
Concentração (%)	38,0	3,1	33,9	0,1	24,8	0,1

#### 5.4.3. Difração de Raios X (XRD)

A Figura 28 mostra o difratograma do fertilizante FERT2 sintetizado. Pode-se observar que os principais picos e intensidades deste material são coincidentes com o aluminossilicato de potássio hidratado, de fórmula química  $\text{KAlSiO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , mineral conhecido como kalsilita, descrito por Kosorukov & Nadel (1985). A kalsilita classifica-se como um feldspatóide, grupo de minerais quimicamente semelhantes aos feldspatos, porém com proporção de sílica nitidamente inferior, caracterizando-os como insaturados em sílica e ricos em álcalis (GREGORKIEWITZ *et al.*, 2008).





**Figura 28.** Difratoograma de raios X de pó do fertilizante FERT2. As barras azuis na parte inferior da figura representam os picos da XRD do aluminossilicato hidratado, conhecido como kalsilita, descrito por Kosorukov & Nadel, em 1985, padrão de referência do ICDD.

#### 5.4.4. Espectroscopia no Infravermelho Médio por Transformada de Fourier (FTIR)

O espectro de FTIR do fertilizante FERT2 é apresentado na Figura 29 obtido por transmitância e na Figura 30 por reflectância difusa. De forma semelhante a CCA (Fig.20-21), o fertilizante FERT2 apresenta bandas típicas da presença de compostos com ligações Si-O. Pode-se observar a banda na região de  $3622\text{ cm}^{-1}$ , que pode ser atribuída a presença de silanóis vicinais com ligação de hidrogênio com a água. A banda com comprimento de onda em torno de  $1000\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída ao estiramento vibracional assimétrico do grupo Si-O-Si, altamente conjugado com a vibração do grupo C-O ou com *bending* da água, em torno de  $1630\text{ cm}^{-1}$ . A banda encontrada em  $620\text{ cm}^{-1}$ , que pode ser também observada no espectro da CCA, refere-se ao estiramento simétrico do siloxano (Si-O-Si) (CARDONA & FUENTE, 2002).

No espectro de FTIR por reflectância difusa (Figura 30), as bandas em  $800$  e  $1750\text{ cm}^{-1}$  foram evidenciadas e podem ser atribuídas à vibração angular da ligação Si-O e de SiO característico da presença de quartzo (NGUYEN *et al.*, 1991).



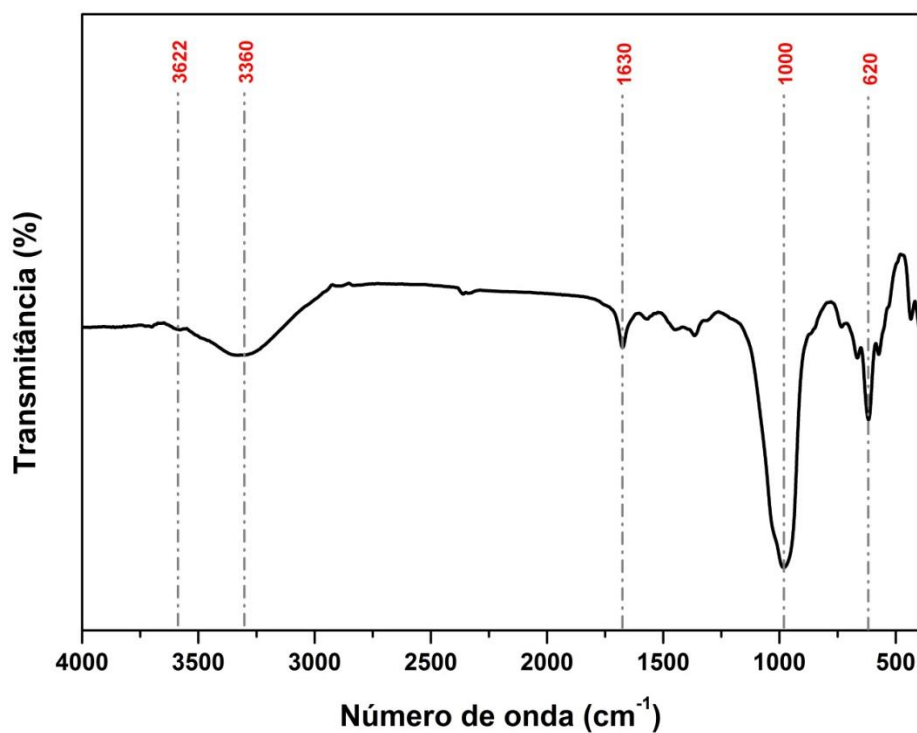


Figura 29. Espectro de FTIR do fertilizante FERT2 obtido em pastilha de KBr.

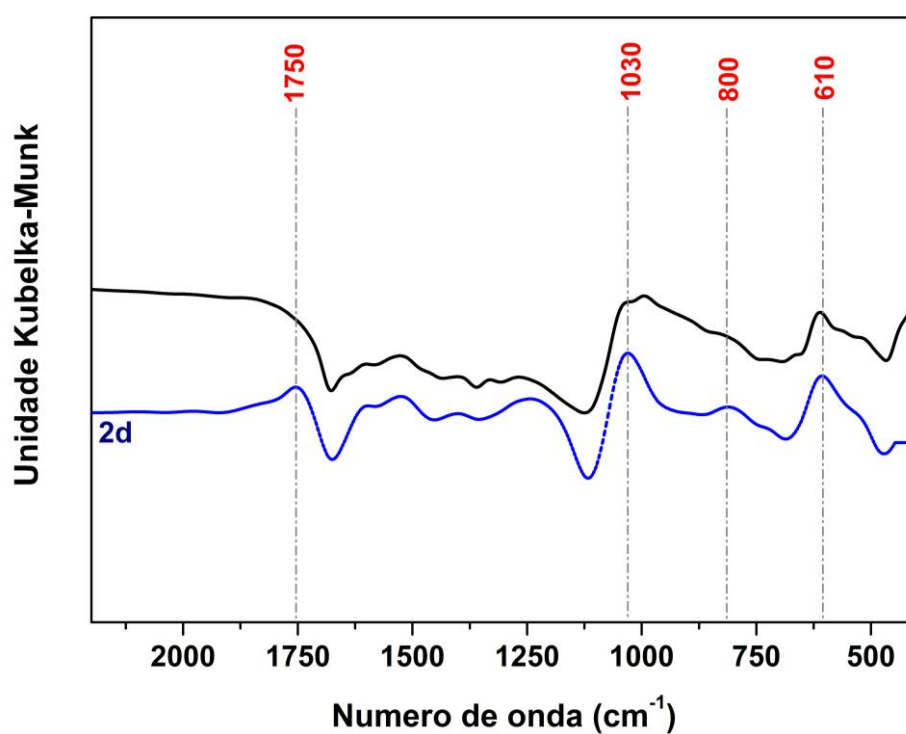
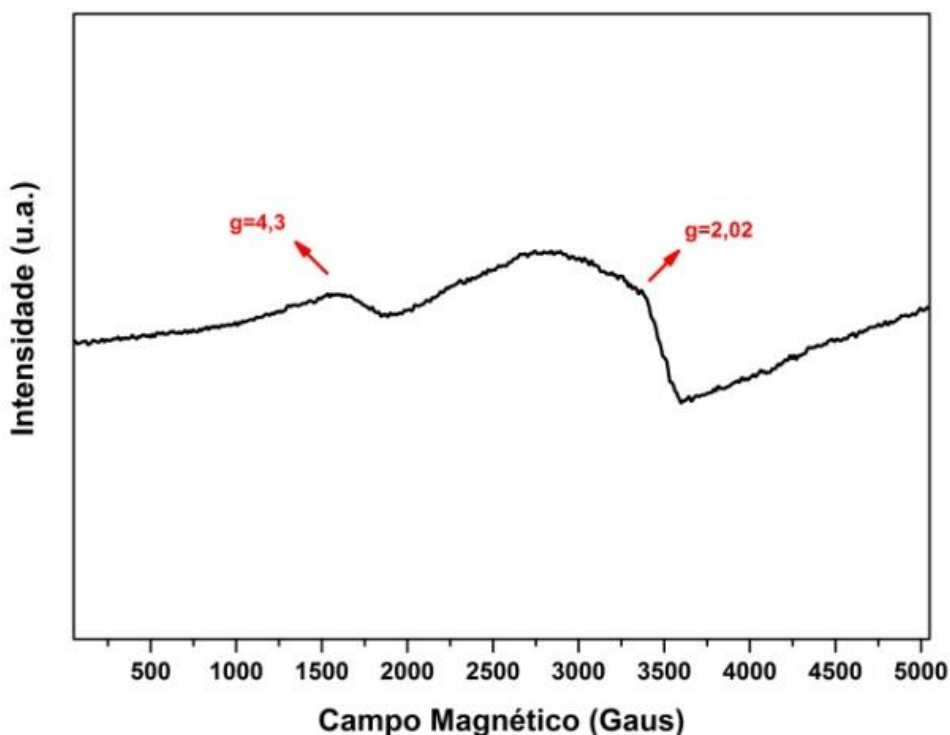


Figura 30. Espectro de FTIR por reflectância difusa do fertilizante FERT2.

#### 5.4.5. Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)

A Figura 31 mostra o espectro de EPR do fertilizante FERT2, feito em temperatura ambiente. Embora não tenha sido possível a detecção do elemento ferro pela análise de XRF, pode-se verificar a presença das linhas de  $\text{Fe}^{3+}$  em domínio concentrado ( $g \approx 2,02$ ) e diluído ( $g \approx 4,3$ ). Este íon pode ser proveniente da CCA e ter sido carregado juntamente com o ácido silícico durante a lixiviação básica no processo de extração da sílica. Quando se tem interesse em produzir sílica de alta pureza, antes de sua extração, a CCA sofre uma lavagem ácida, com o intuito de lixiviar metais, possíveis contaminantes da sílica (AN *et al.*, 2011).

A linha fina característica do radical livre orgânico, observada no espectro da CCA, não pode ser verificada neste espectro, confirmando seu caráter inorgânico.



**Figura 31.** Espectro de EPR do fertilizante FERT2 obtido em temperatura ambiente

#### 5.4.6. Ressonância Magnética Nuclear (NMR)

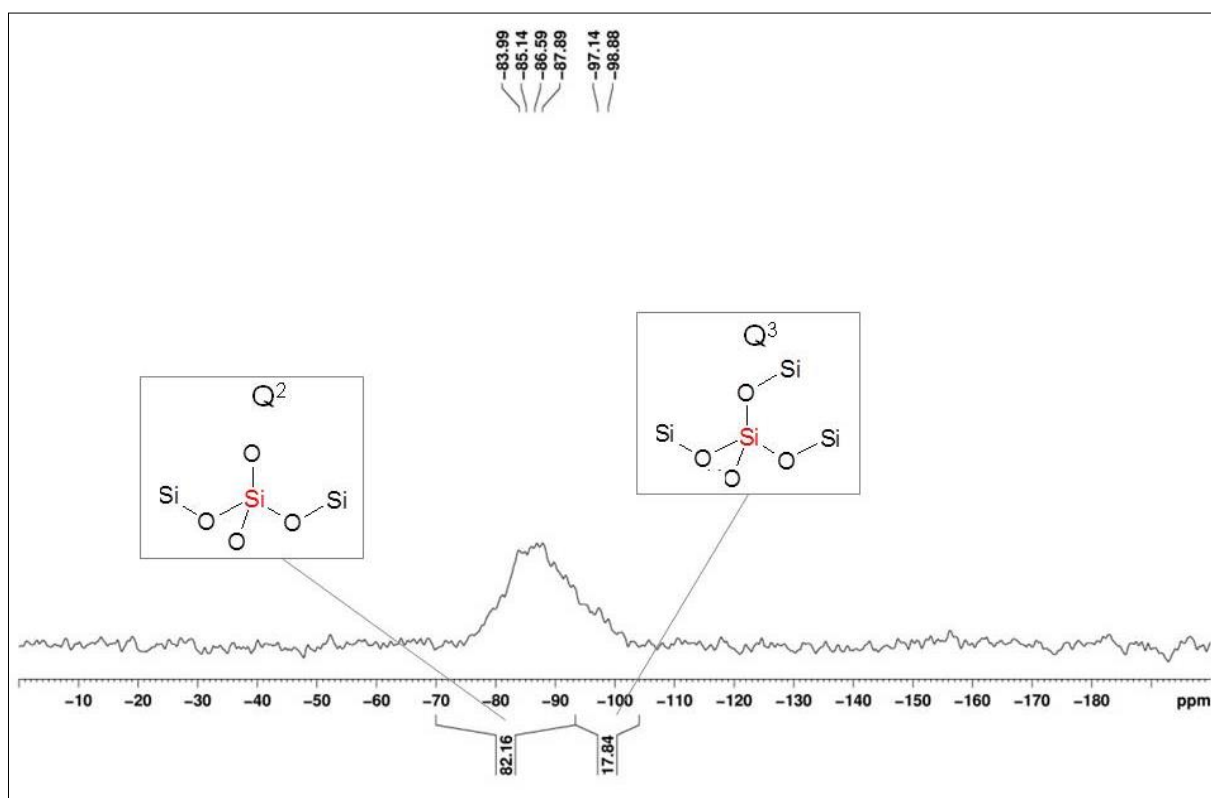
O espectro de  $^{29}\text{Si}$  NMR do fertilizante FERT2 é mostrado na Figura 32. No espectro, pode ser verificado o sinal na região que compreende a presença de grupos  $\text{Q}^2$  e  $\text{Q}^3$ , que estão relacionados com os silícios da superfície das partículas de sílica.

A menor relação sinal ruído nesta amostra, em comparação a da CCA, sugere que a quantidade de silício presente é menor, como esperado, visto que o processo de lixiviação alcalina extrai apenas a sílica amorfa reativa presente na matéria-prima. Por este motivo,

esta amostra não apresentou sítios de silício condensados, típicos de polimorfos de quartzo, como vistos no espectro da CCA.

Na tabela 10 está apresentada a quantidade das populações de Si nos diferentes sítios químicos obtidos. O sinal na região de -93,5 a -104 ppm, atribuído a sítios  $Q^3$ , foi verificado em maior proporção, 82,2 %, ao passo que o sinal na região de -70 a -93,5 ppm, de sítios  $Q^2$ , compões 17,8 % do observado.

Os resultados apresentados na tabela 10 sugerem que a reação hidrotérmica para a produção do fertilizante FERT2 foi eficiente para reagir as matérias primas utilizadas, visto que as populações de Si nos grupos  $Q^2$  e  $Q^3$ , se referem a Si ligados a 2 (dois) ou 1(um)  $O^{2-}$ , respectivamente, que podem estar ligados à  $Al^{3+}$  ou  $H^+$ . Este resultado era esperado, visto que o fertilizante gerado possui estrutura semelhante ao mineral kalsilita, conforme indicado na análise de XRD (Figura 28).



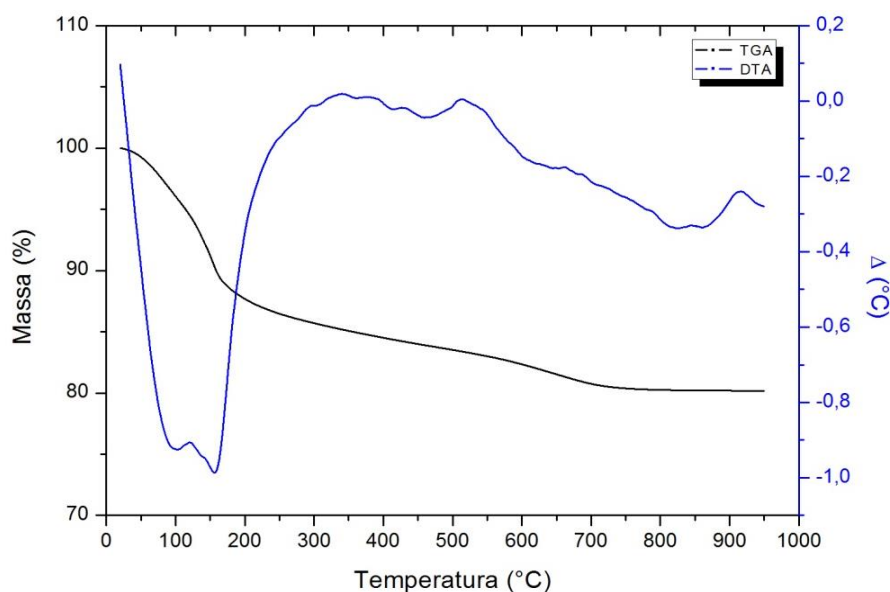
**Figura 32.** Espectro de  $^{29}Si$  NMR do fertilizante FERT2.

**Tabela 10.**  $^{29}Si$  NMR do fertilizante FERT2.

Amostra	% $Q^2$ $\delta$ , ppm -70 a -93,5	% $Q^3$ $\delta$ , ppm -93,5 a -104	% $Q^4$ $\delta$ , ppm -104 a -130
FERT2	82,2	17,8	-

#### 5.4.7. Termogravimetria (TGA) e Análise térmica diferencial (DTA)

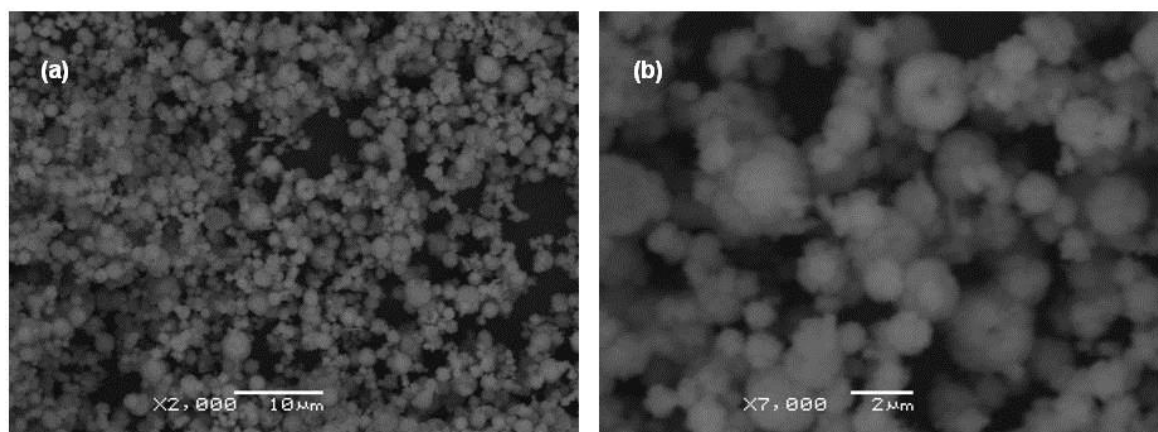
As propriedades térmicas do fertilizante FERT2 foram estudadas através da análise termogravimétrica da amostra, apresentada na Figura 33. Com o aumento da temperatura ocorre um evento inicial significativo de perda de massa, representando aproximadamente 12 % da massa inicial, o que pode ser atribuído à perda de umidade. Este comportamento é também observado na análise da curva de DTA, que demonstra nesta região o evento endotérmico de evaporação da água. A perda de massa continua de modo pouco expressivo, característico de perda de água de hidratação dos compostos constituintes do fertilizante.



**Figura 33.** Curvas de TGA e DTA do fertilizante FERT2 em atmosfera de ar sintético

#### 5.4.8. Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

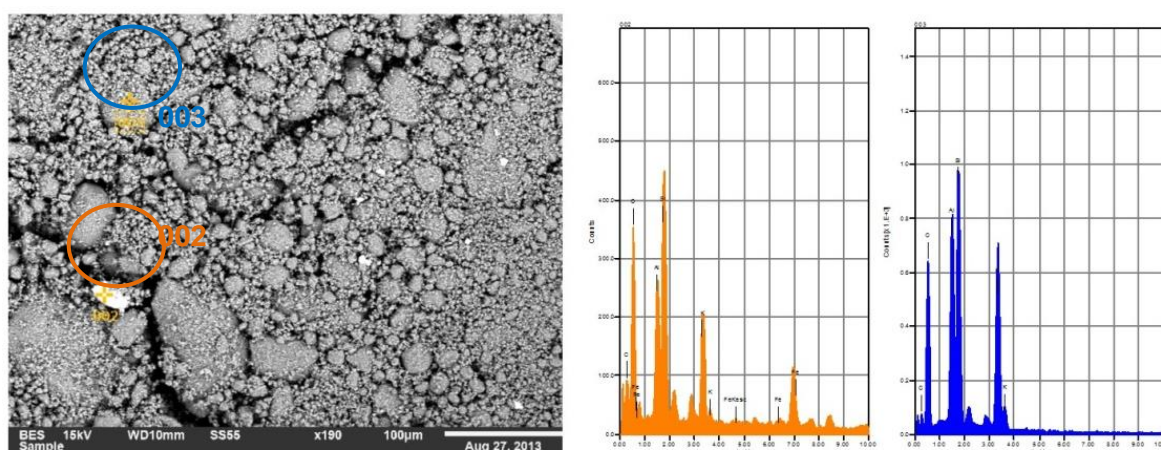
A Figura 34 apresenta micrografias eletrônicas do fertilizante FERT2, onde é possível observar a aparência tridimensional característica e a estrutura superficial da amostra. Através das Figuras 34a e 34b é possível verificar que o fertilizante sintetizado apresenta grânulos em formato esférico e com tamanhos heterogêneos. Alguns grânulos possuem tamanho inferior à 2  $\mu\text{m}$ .



**Figura 34.** Micrografia eletrônica de varredura do fertilizante FERT2 em duas ampliações: (a)2000x e (b)7000x, detalhando as características típicas do material.

#### 5.4.9. Espectrometria por dispersão de energia de raios X (EDS)

A Figura 31 apresenta o resultado da análise de EDS acoplado ao SEM para o fertilizante FERT2. Para verificar a heterogeneidade na composição do fertilizante, as imagens de SEM foram geradas por detector de elétrons retro espalhados (*backscatter electrons detector* - BSD), no qual os níveis de cinza são proporcionais ao peso atômico médio dos elementos excitados pelo feixe de elétrons durante a varredura. Nas imagens composicionais os tons mais claros e escuros representam, respectivamente, as fases de massas atômicas médias mais e menos elevadas (RANDLE, 1992; DINGLEY *et al.*, 1995; PRIOR *et al.*, 1999).



**Figura 35.** Micrografia do fertilizante FERT2 com análise por EDS, em magnificação de 100x.

**Tabela 11.** Análise de EDS do fertilizante FERT2

Amostra	Si	K	Al	C	O	Fe
	% ms-----					
Ponto 002	7,39	16,69	7,43	20,06	46,13	2,31
Ponto 003	15,41	24,11	10,96	8,43	41,10	-

Pode-se verificar com a imagem que o fertilizante apresenta alguns raros pontos de composição diferenciada (ponto 002 – branco), resultado da presença de ferro e de menor proporção dos elementos potássio (K), silício (Si) e alumínio (Al) quando comparado ao ponto 003. O ponto 003, representativo da maioria do material apresenta os elementos K, Si e Al, nas proporções 24,11 %, 15,41 % e 10,96 %, respectivamente (Tabela 11). As proporções dos elementos no ponto 003 do fertilizante 2, se aproximam da composição inicialmente esperada, semelhante a do mineral kalsilita ( $\text{KAlSiO}_4$ ), o qual tem teor teórico de 24,7 % de K, 17,8 % de Si e 17,1 % de Al em massa seca.

## 5.5. Fertilizante sintetizado por reação mecanoquímica: Rota 1

### 5.5.1. Ensaio preliminar de liberação de potássio

Um estudo preliminar da solubilidade dos fertilizantes produzidos nesta rota foi conduzido, com o intuito de eleger o melhor tratamento utilizado. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 12. Para um período de estudo de 6 horas, os fertilizantes FERT4 e FERT5 apresentaram resultados próximos, com porcentagem de liberação média de K em água de 73,1 % e 69,8 %, respectivamente.

Em comparação com o fertilizante FERT3, que foi sintetizado com tempo de moagem de 4 horas, os fertilizantes FERT4 e FERT5 apresentaram redução na solubilização de 48,55 % e 53,40 %, respectivamente. Este resultado indica que o aumento do período de moagem foi eficiente em diminuir a liberação do K em água, durante o período estudado.

**Tabela 12.** Resultados do ensaio preliminar de liberação de potássio para os fertilizantes FERT3, FERT4 e FERT5.

Fert.	Concentração ( $\text{mg L}^{-1}$ )			Média ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Desvio Padrão ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Liberação (%)	Desvio Padrão (%)
	1	2	3				
FERT3	2198,6	2155,1	2227,6	2193,8	36,5	90,3	1,5
FERT4	1280,4	1336,1	1376,2	1330,9	48,1	73,1	2,6
FERT5	1299,4	1232,4	1285,3	1272,3	35,3	69,8	1,9

Os fertilizantes FERT4 e FERT5, por apresentarem resultados próximos neste tempo de período estudado, foram submetidos a um ensaio de solubilidade mais detalhado. Além disso, os dois foram caracterizados física e quimicamente, a fim de eleger o fertilizante com melhores propriedades agronômicas e menor porcentagem de liberação dos nutrientes de interesse: Si e K.

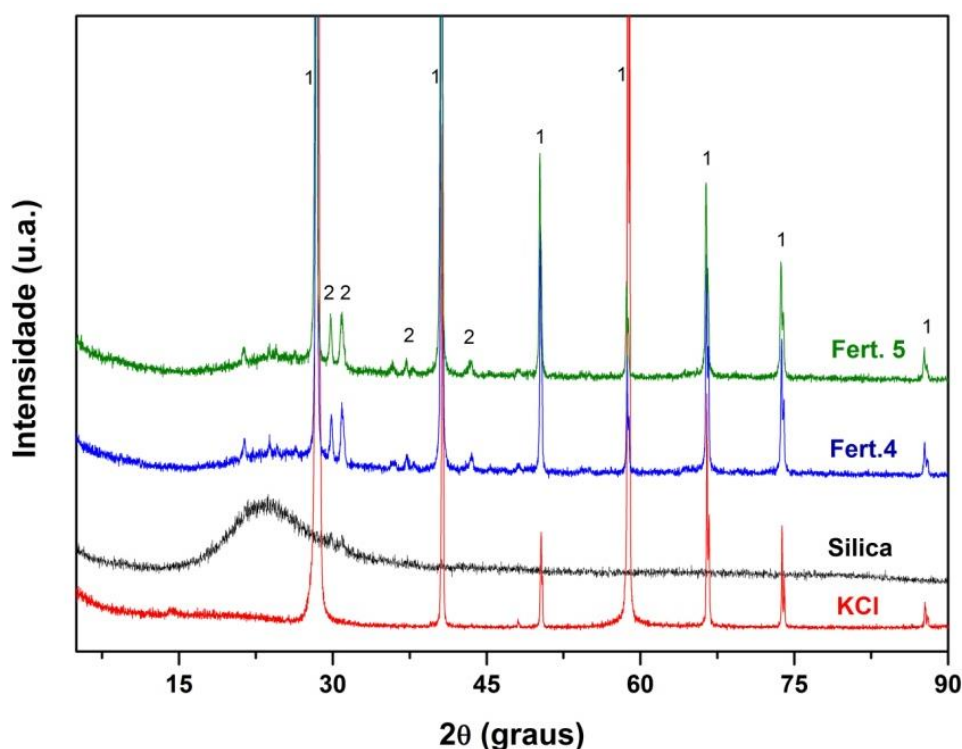


### 5.5.2. Difração de Raios X (XRD)

O difratograma de raios X das amostras das matérias primas: sílica precipitada e cloreto de potássio (KCl), e dos fertilizantes produzidos FERT4 e FERT5, são apresentados na Figura 36. O sal KCl, apresenta picos de intensidade característicos identificados pelo número 1. A sílica precipitada apresenta uma banda difusa, típica de material amorfo, que se inicia em torno de 15° (RAMBO, 2009).

Os fertilizantes FERT4 e FERT5 apresentam picos com intensidade semelhantes. Parte desses picos coincidem com os típicos do sal KCl e outros são coincidentes com os do sal sulfato de potássio ( $K_2SO_4$ ), representados no difratograma pelo número 2 (MARTIN & MCCARTHY, 1991). O sal  $K_2SO_4$  é originado no processo de precipitação da sílica pela adição do ácido sulfúrico à solução de silicato de potássio. Embora a sílica formada tenha sido submetida a inúmeras lavagens, o resíduo do sal ainda pode ser encontrado em sua composição.

Os difratogramas apresentados na Figura 36 indicam que não houve reação entre as matérias-primas para a formação dos produtos, visto que os picos encontrados para os fertilizantes são semelhantes aos da sílica e do sal KCl. Deste modo, os fertilizantes FERT4 e FERT5 podem ser considerados como misturas das matérias-primas.



**Figura 36.** Difratograma de raios X de pó dos fertilizantes FERT4 e FERT5, do sal KCl e da sílica precipitada. Os picos identificados pelo nº 1 são característicos do sal KCl (Barrett & Wallace, 1954) e os nº 2 são típicos do sal  $K_2SO_4$ , (Martin & McCarthy, 1991).

### 5.5.3. Espectroscopia no Infravermelho Médio por Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR dos fertilizantes FERT4 e FERT5 e da sílica precipitada, que foi utilizada como matéria-prima, são apresentados nas Figuras 37 e 38. De forma semelhante ao espectro da CCA, os espectros das três amostras apresentam bandas típicas de sílica (Fig.20-21).

A banda de absorção localizada em  $400\text{-}500\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída à vibração angular da ligação Si-O-Si, ao passo que a banda localizada em  $620\text{ cm}^{-1}$  pode ser originada devido à vibração das ligações da sílica tetraédrica. As bandas entre  $800\text{ e }1000\text{ cm}^{-1}$  podem ser ocasionadas graças ao estiramento vibracional da ligação Si-O (UMEDA & KONDOH, 2010).

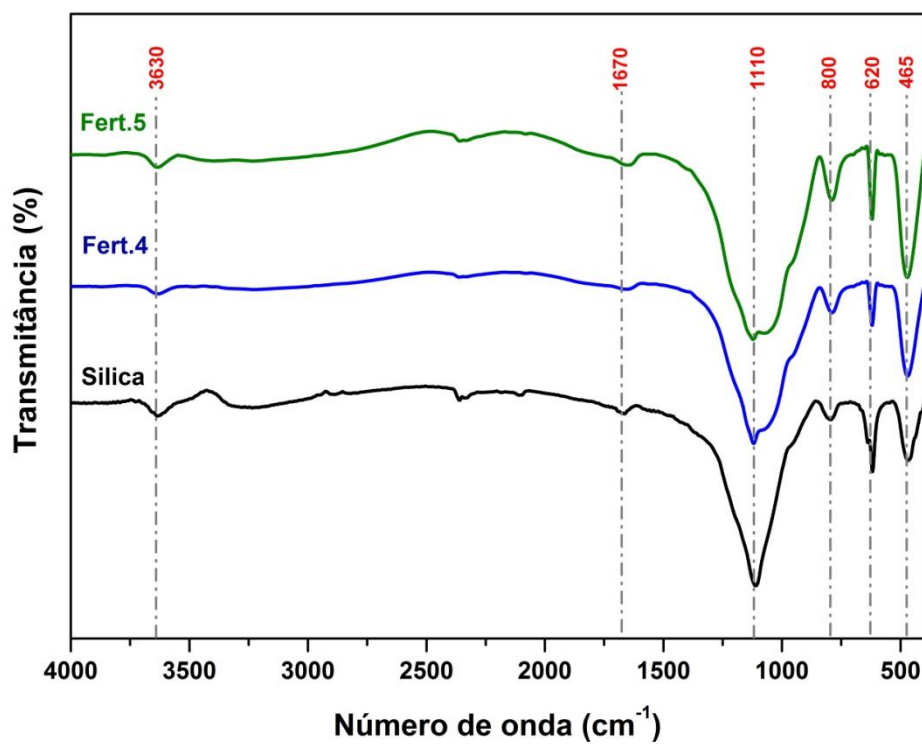
No espectro de FTIR por reflectância difusa (Fig.38) é possível verificar a banca centrada em  $730\text{ cm}^{-1}$ , que pode ser atribuída à vibração da ligação Si-O-Fe, sendo o ferro proveniente de impurezas no material, como foi comprovada em análise de espectroscopia de EPR apresentada a seguir (Fig. 39).

A maior diferença observada entre os espectros da sílica e dos fertilizantes FERT4 e FERT5, refere-se à banda em  $1100\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ . Pode-se verificar que à medida que o tempo de moagem para o preparo do fertilizante aumenta, o alargamento desta banda torna-se mais acentuado, devido a amorfização dos produtos gerados em relação à sílica. Esta banda pode ser originada devido ao estiramento assimétrico da ligação Si-O-Si ou ao estiramento vibracional assimétrico Si-O-C. O estiramento vibracional da ligação S=O, também tem frequência no intervalo de  $950\text{ a }1150\text{ cm}^{-1}$  (KEATING *et al.*, 2010).

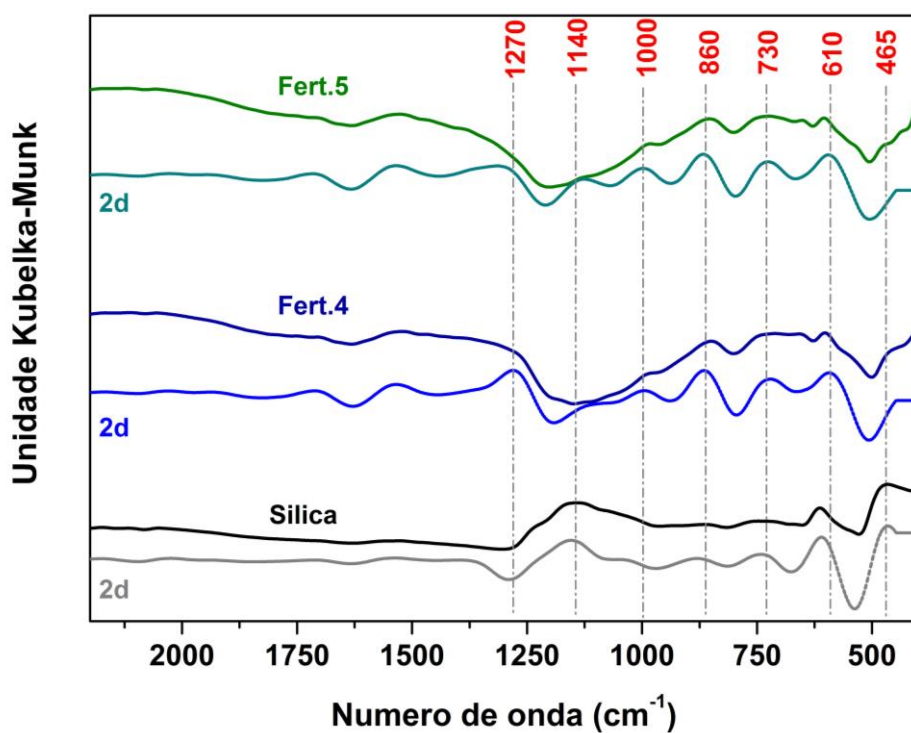
As bandas localizadas em  $1270\text{ cm}^{-1}$  (Fig.38) e em  $1670\text{ cm}^{-1}$  (Fig.37), são provenientes de impurezas de material orgânico da CCA que persistiram na sílica e nos fertilizantes. A banda em  $1270\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída ao estiramento de ligações CO de COOH ou de C-OH em anéis aromáticos. A banda centrada em  $1670\text{ cm}^{-1}$  (Fig.37) pode ser devido ao estiramento de ligações C=C de anel aromático ou de alifático insaturado.

A banda com comprimento de onda na região de  $3630\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída à presença de silanóis vicinais com ligação de hidrogênio com a água ou devido à presença da água adsorvida na estrutura.





**Figura 37.** Espectros de FTIR da sílica e dos fertilizantes FERT4 e FERT5, obtidos com pastilha de KBr.



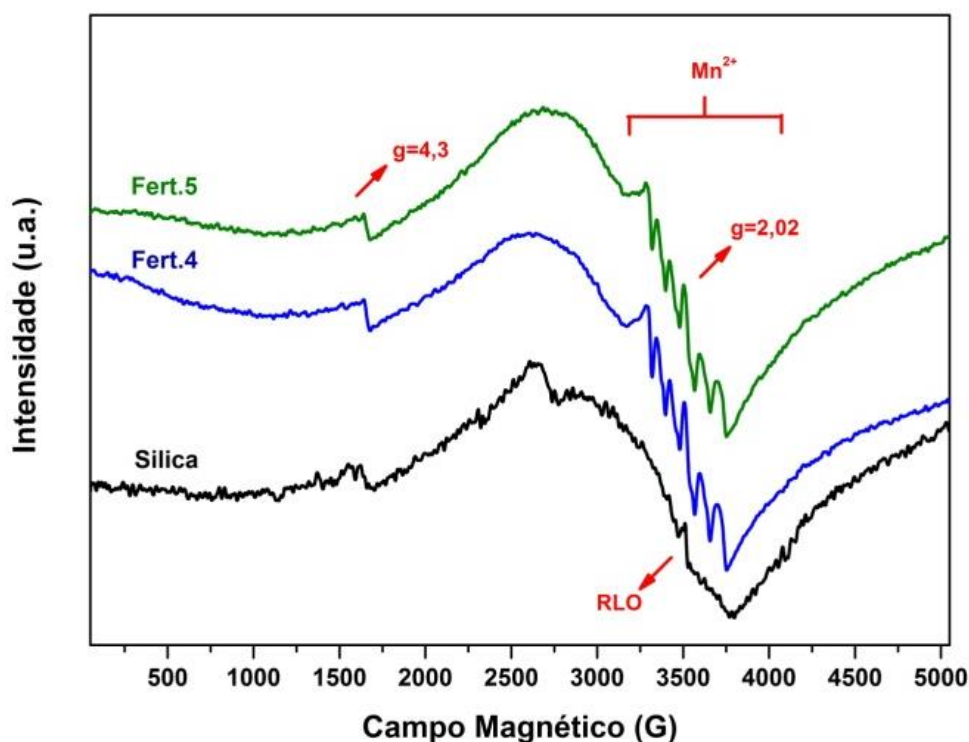
**Figura 38.** Espectro de FTIR por reflectância difusa da sílica e dos fertilizantes FERT4 e FERT5

#### 5.5.4. Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)

Os espectros de EPR da sílica e dos fertilizantes FERT4 e FERT5 são apresentados na Figura 39. Nos três espectros é possível observar a presença das linhas de  $\text{Fe}^{3+}$  em domínios concentrados ( $g \approx 2,02$ ) e diluídos ( $g \approx 4,3$ ), além de uma pequena linha do radical livre orgânico ( $g \approx 1,999$ ), proveniente de impureza de material carbonáceo na amostra de sílica.

Nos espectros dos fertilizantes FERT4 e FERT5 pode-se observar 6 linhas características de  $\text{Mn}^{2+}$ , com baixa intensidade, presente no fertilizante como impureza da sílica utilizada como matéria-prima. Estas linhas apresentam distância de aproximadamente 90 G, indicando que o cátion  $\text{Mn}^{2+}$  está diretamente coordenado a oxigênios de grupamentos silanóis, formando um complexo de esfera interna.

A visualização do  $\text{Mn}^{2+}$  no espectro de EPR dos fertilizantes indica que o manganês presente na sílica sofreu redução de  $\text{Mn}^{\text{IV}}$ , ( $\text{MnO}_2$ ) inativo em EPR, para  $\text{Mn}^{\text{II}}$ . Embora a reação mecanoquímica ocorra em fase sólida, esta redução poderia ser possível devido a oxidação de uma pequena do cloreto, do KCl, a cloro.



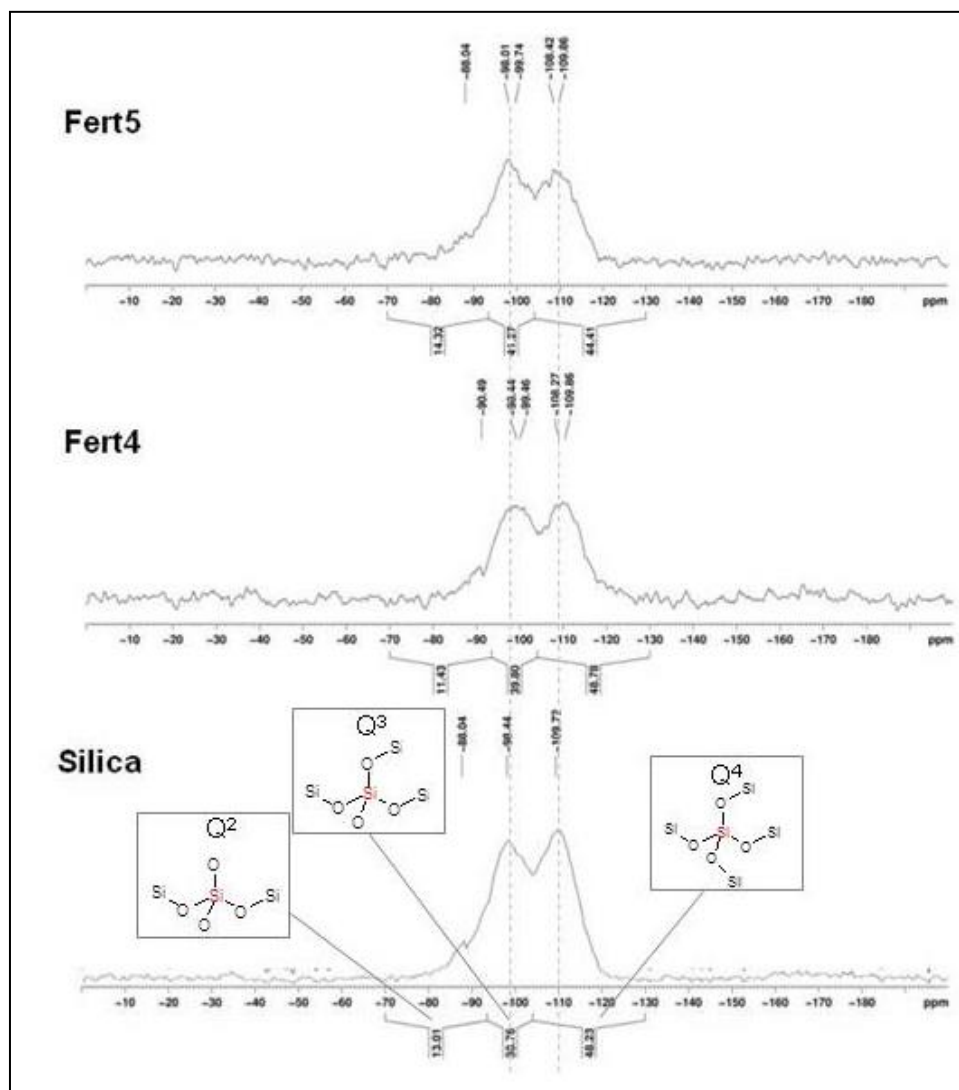
**Figura 39.** Espectros de EPR da sílica precipitada e dos fertilizantes FERT4 e FERT5 obtidos em temperatura ambiente.

#### 5.5.5. Ressonância Magnética Nuclear (NMR)

Os espectros de  $^{29}\text{Si}$  NMR dos fertilizantes FERT4 e FERT5 e da sílica precipitada utilizada como matéria-prima são mostrados na Figura 40. Pode-se verificar que os

espectros dos fertilizantes foram bem semelhante ao da sílica, sugerindo que a moagem da sílica com o sal KCl não resultou em reação.

O grupo  $Q^4$ , referente ao silício presente no interior das partículas, está presente em maior quantidade, seguido dos grupos  $Q^3$  e  $Q^2$ , que estão relacionados com os silícios da superfície das partículas de sílica



**Figura 40.**  $^{29}\text{Si}$  NMR dos fertilizantes FERT4 e FERT5 e da sílica.

De acordo com os valores apresentados na tabela 13 das quantidades de cada grupo nas amostras, o cálculo  $(Q^3+Q^2)/Q^4$ , feito com o intuito de se verificar a razão entre os grupos da região superficial das partículas de sílica e os grupos das regiões interiores é em média de 1,1 para as três amostras, demonstrando um baixo volume de sílica em relação à superfície.

Embora o estudo preliminar de liberação do potássio, mostrado no item 5.5.1 indique uma diminuição na solubilização do íon devido a moagem com a sílica, foi verificado que não ocorreu reação entre as matérias-primas utilizadas na fabricação dos fertilizantes. Deste modo, os resultados obtidos com a análise de NMR sugerem que a sílica crie uma camada

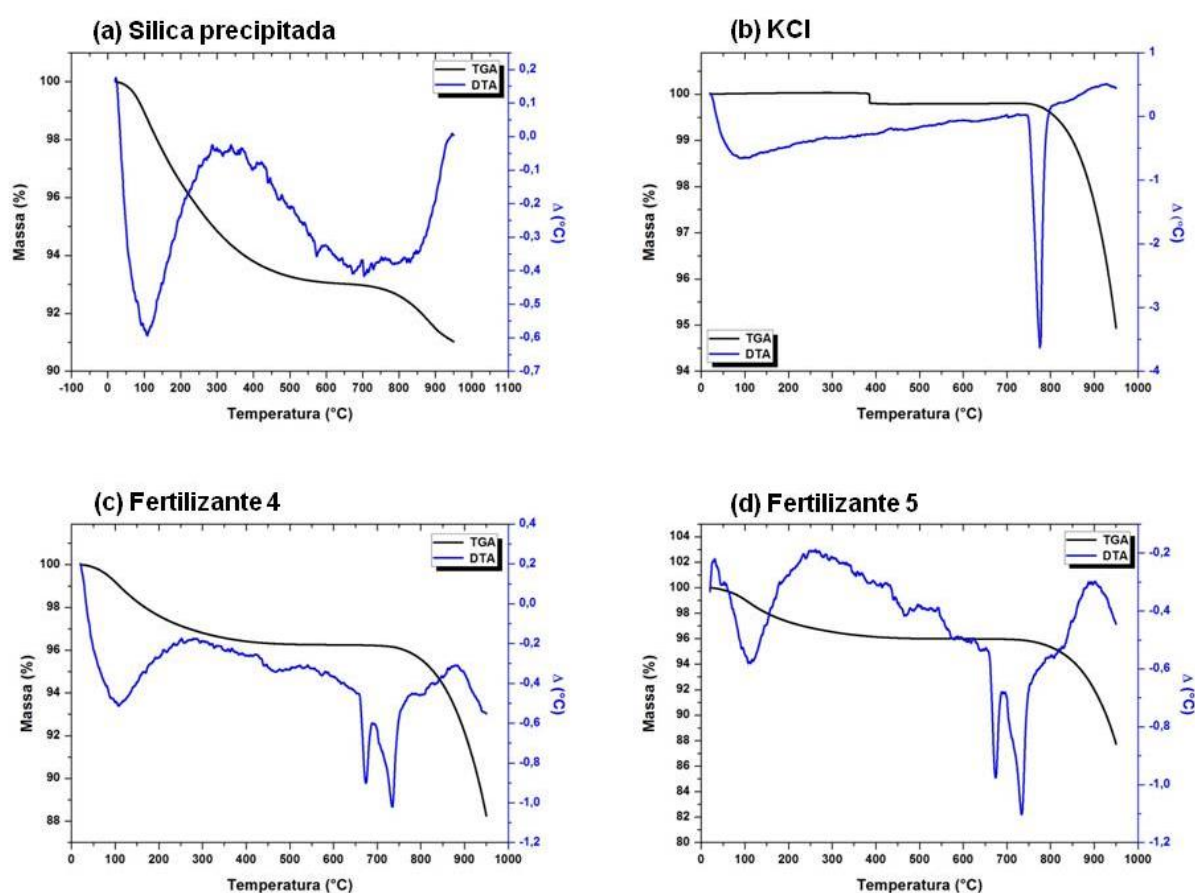
que envolve os cristais do sal KCl e, por isso, tenha uma alta superfície e um baixo volume. Visto que a sílica tem baixa solubilidade em meio neutro, esta camada impede a liberação do íon potássio do sal, diminuindo a sua liberação.

**Tabela 13.**  $^{29}\text{Si}$  NMR dos fertilizantes FERT4 e FERT5 e da sílica.

Amostra	% Q <sup>2</sup> $\delta$ , ppm -70 a -93,5	% Q <sup>3</sup> $\delta$ , ppm -93,5 a -104	% Q <sup>4</sup> $\delta$ , ppm -104 a -130
Sílica	13,0	38,8	48,2
FERT 4	14,3	41,3	44,4
FERT5	11,4	39,8	48,8

#### 5.5.6. Termogravimetria (TGA) e Análise térmica diferencial (DTA)

As curvas de TGA e DTA registradas em atmosfera oxidante ( $\text{O}_2$ ) mostram o comportamento dos fertilizante FERT4 e FERT5, em comparação com as matérias primas: sílica precipitada e KCl, em função do aumento da temperatura (Figura 41). O declive da massa próximo a 100 °C em todas as curvas é decorrente da perda de umidade.



**Figura 41.** Curvas de TGA e DTA das amostras de: (a) sílica precipitada; (b) KCl; (c) FERT4 e (d) FERT5 em atmosfera de ar sintético.

Após o primeiro evento de perda de massa, a curva da sílica precipitada apresenta uma ampla região de perda de peso, pois inicia-se a condensação dos grupos silanóis, produzindo água. Uma pequena quantidade de grupos hidroxilas livres está sempre presente na superfície da sílica a baixas temperaturas de pré-tratamento. Porém, sob aquecimento a temperaturas próximas a 700 °C, a superfície apresenta basicamente grupos hidroxilas livres, sendo que acima de 800 °C, o processo de condensação dos silanóis é irreversível. Quando totalmente hidratada cada átomo de silício da superfície da sílica liga-se a dois grupos OH (FARIAS & AIROLDI, 2000).

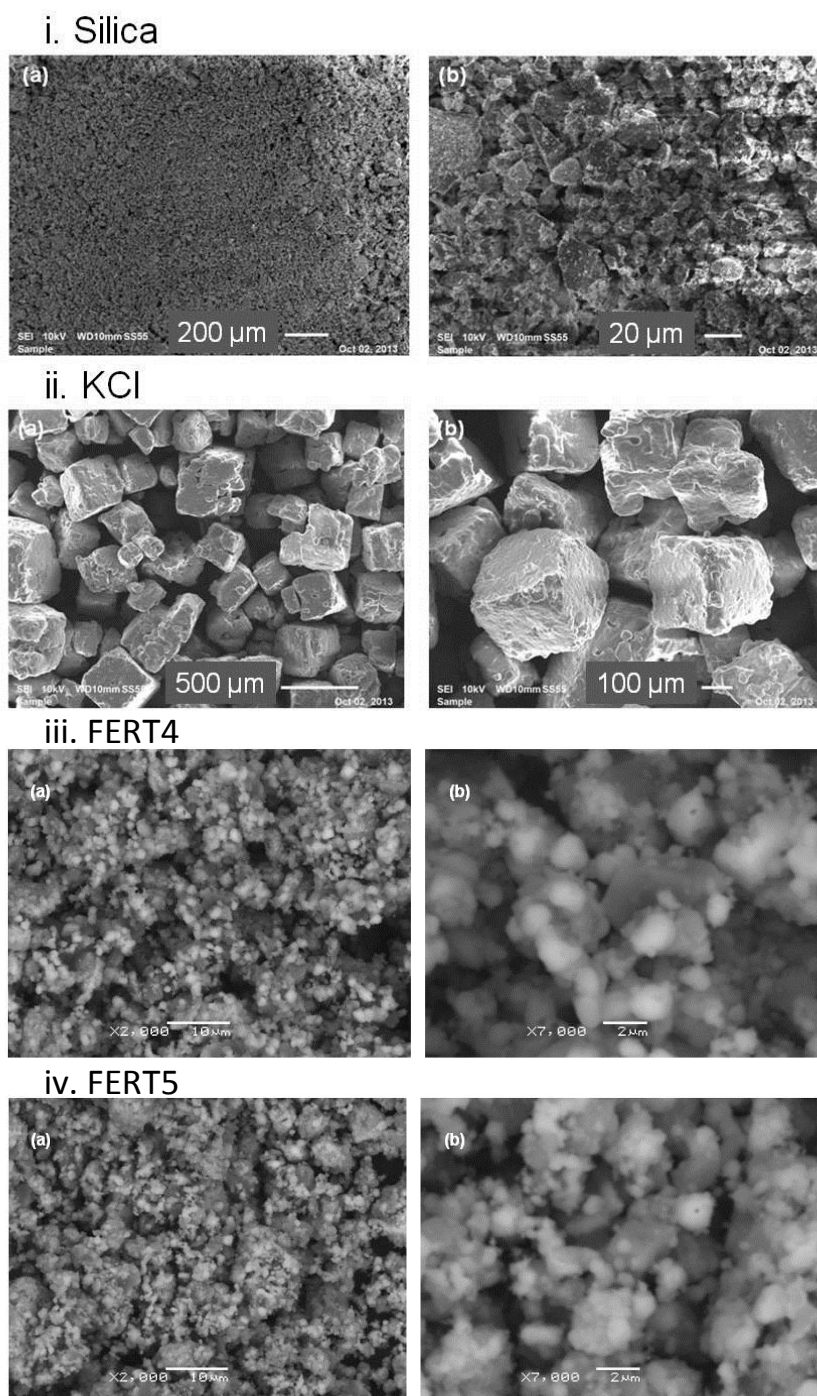
Na amostra de KCl ocorre um grande pico endotérmico, que se inicia em torno de 750 °C, que pode ser associada a fusão do sal (780 °C). A energia térmica fornecida durante a análise rompe as forças coesivas e o arranjo dos íons na rede cristalina do sal.

As curvas dos fertilizantes FERT4 e FERT5 se assemelham entre si com dois eventos endotérmicos em 650 e 750 °C, que podem ser associados a eventos de dessorção que ocorrem em alta temperatura e que reflete a interação da sílica com o sal KCl.

#### 5.5.7. Microscopia eletrônica de varredura (SEM).

As imagens das micrografias dos fertilizantes FERT4 e FERT5 e de seus precursores: sílica precipitada e KCl, são mostrados na Figura 42.

Em magnificação de 200x (Fig.42-i.a), a sílica precipitada tem aspecto homogêneo, porém com magnificação de 1000x (Fig.42-i.b), é possível verificar formação de agregados com diâmetro maior que 15 µm. O sal KCl apresenta cristais cúbicos, bem definidos, com tamanho superior a 200 µm (Fig.42-ii). Após a moagem, os dois precursores deram origem aos fertilizantes 4 e 5, que apresentaram morfologia semelhantes. As imagens de SEM geradas indicam que os fertilizantes são constituídos de uma mistura de aspecto heterogêneo das matérias-primas, devido à diferença de níveis de cinza das partículas, porém com esta técnica não é possível observar se ocorreu reação entre as matérias-primas, mesmo que parcialmente. As micrografias dos fertilizantes FERT4 e FERT5 são bem semelhantes, mas diferentes da micrografia do fertilizante FERT2 (Fig.34), que possui aspecto homogêneo. A heterogeneidade na composição dos fertilizantes FERT4 e FERT5 foi evidenciada pela análise elementar EDS feita pontualmente nas amostras, que é mostrada a seguir (Tab.14).

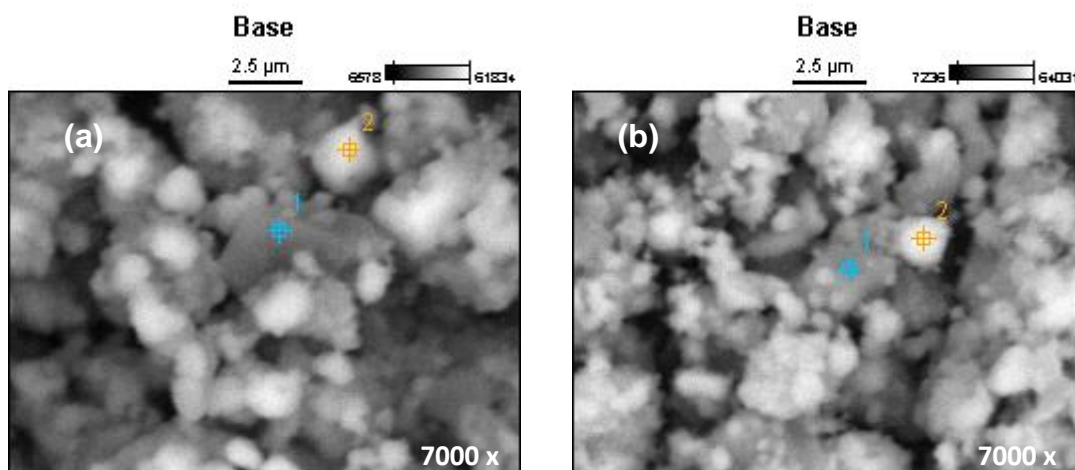


**Figura 42.** Micrografia eletrônica de varredura das amostras (i) sílica precipitada; (ii) KCl; (iii) FERT4 e (iv) FERT5, detalhando as características dos materiais.

#### 5.5.8. Espectrometria por dispersão de energia de raios X (EDS)

A Tabela 14 apresenta os resultados da análise elementar por EDS para os fertilizantes FERT4 e FERT5. As imagens utilizadas para localizar os pontos da análise elementar por EDS foram geradas com uso de detector de elétrons retro espalhados (Fig.43). Os pontos foram escolhidos sobre partículas de cores diferentes, de modo à serem representativos da amostra.





**Figura 43.** Micrografia dos fertilizantes (a)FERT4 e (b) FERT5 indicando a localização dos pontos da análise elementar por EDS.

**Tabela 14.** Análise elementar por EDS dos fertilizantes FERT4 e FERT5 e de seus precursores, sílica e KCl.

FERT4				
Ponto	Si	K	Cl	S
	-----% ms-----			
1	30,62 ± 0,46	41,82 ± 0,29	25,59 ± 0,68	1,97 ± 0,80
2	6,51 ± 0,31	53,48 ± 0,22	38,77 ± 0,59	1,24 ± 0,72
FERT5				
Ponto	Si	K	Cl	S
	-----% ms-----			
1	30,45 ± 0,45	41,79 ± 0,81	25,37 ± 0,68	2,39 ± 0,28
2	6,17 ± 0,28	52,54 ± 0,62	39,46 ± 0,52	1,83 ± 0,20

Os resultados mostrados na tabela 14 indicam que os fertilizantes FERT4 e FERT5 apresentam composições semelhantes. Em ambos os fertilizantes é possível encontrar pontos com maior concentração de Si (ponto 1) e pontos com maior presença do sal KCl (ponto 2). Embora os dois pontos analisados em ambos os fertilizantes apresentem os elementos Si, K e Cl, não é possível confirmar através desta análise que ocorreu reação entre as matérias-primas ou que se trata apenas da mistura entre elas.

## 5.6. Fertilizante sintetizado por reação mecanoquímica : Rota 2

### 5.6.1. Ensaio preliminar de liberação de potássio

A tabela 15 apresenta os resultados do estudo preliminar da solubilidade dos fertilizantes FERT6, FERT7 e FERT8, produzidos por reação mecanoquímica, a partir das matérias primas: sílica precipitada, cloreto de potássio e hidróxido de alumínio, conforme descrito no item 4.5.2.

**Tabela 15.** Resultados do ensaio preliminar de liberação de potássio para os fertilizantes FERT6, FERT7 e FERT8.

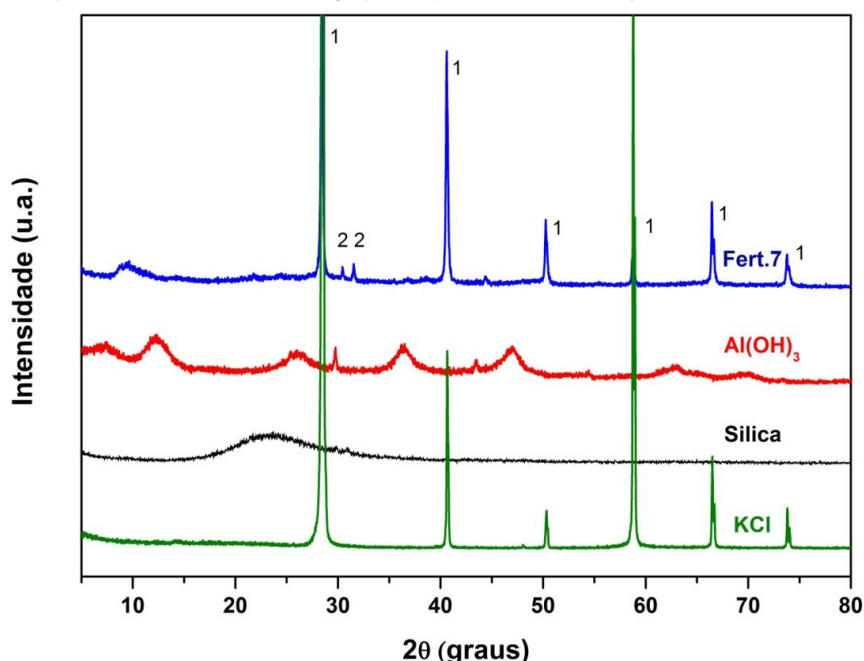
Fert.	Concentração (mg L <sup>-1</sup> )			Média (mg L <sup>-1</sup> )	Desvio Padrão (mg L <sup>-1</sup> )	Liberação (%)	Desvio Padrão (%)
	1	2	3				
FERT6	835,3	839,9	856,8	844,0	11,4	63,0	0,8
FERT7	838,5	834,2	833,7	835,5	2,6	62,4	0,2
FERT8	814,9	804,2	799,3	806,1	8,0	60,2	0,6

Os três fertilizantes apresentaram resultados semelhantes de liberação para o período de 6 horas estudado, sendo observada apenas uma pequena redução de liberação com o aumento do tempo de moagem. O fertilizante FERT6 apresentou porcentagem de liberação de 63,0 %; o fertilizante FERT7, de 62,4 % e o fertilizante FERT8, de 60,2%.

Devido a similaridade dos resultados obtidos, o fertilizante FERT7 foi escolhido para ser caracterizado físico e quimicamente e submetido a um ensaio de solubilidade mais detalhado. Esta escolha foi feita a fim de que as suas propriedades possam ser comparadas com o fertilizante FERT4, o qual foi produzido com o mesmo tempo de moagem pela rota 1.

#### 5.6.2. Difração de Raios X (XRD)

A Figura 44 mostra os difratogramas do fertilizante FERT7 e de seus precursores: sílica precipitada, KCl e Al(OH)<sub>3</sub>. É possível observar que os principais picos e intensidades identificados no difratograma do fertilizante FERT7 são coincidentes com os característicos do sal KCl. Também pode ser verificado picos de baixa intensidade característicos do sal K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, descritos por Martin & McCarthy (1991), identificados pelo número 2.

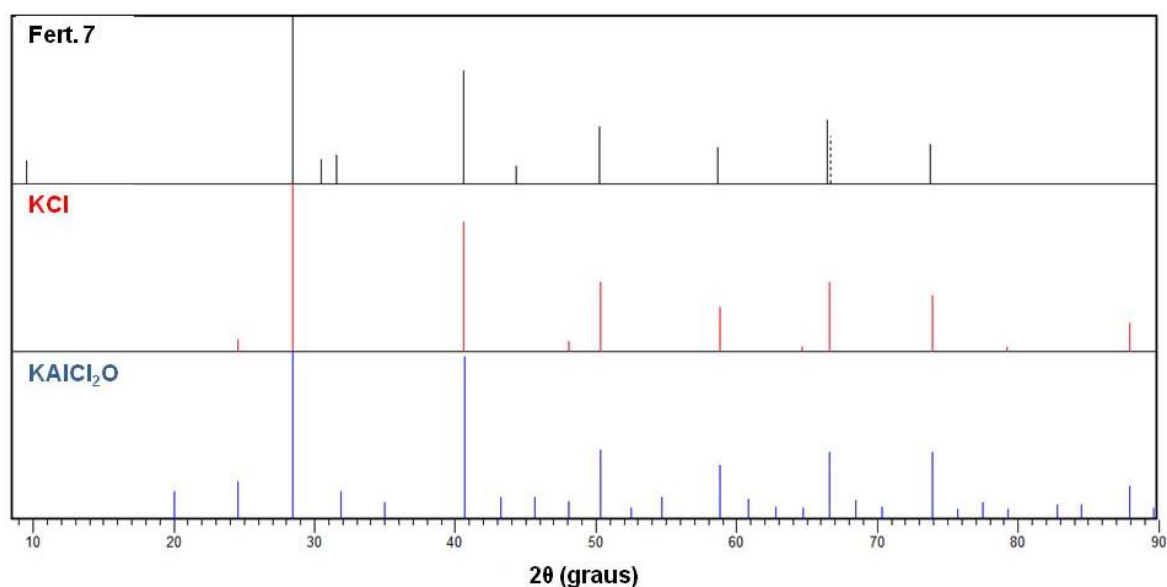


**Figura 44.** Difratograma de raios X de pó do fertilizante FERT7 e de suas matérias primas: KCl, sílica precipitada e Al(OH)<sub>3</sub>. Os picos identificados pelo n° 1 são característicos do sal KCl e os de n° 2 são típicos do sal K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.



Os picos do difratograma do fertilizante FERT7 semelhantes ao do cloreto de potássio são os que apresentam maior intensidade e, por isso, podem mascarar a presença de outros menores, como os coincidentes com o  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

Ao compararmos os picos do difratograma do fertilizante FERT7, com os dos padrões de referência do ICDD, é possível perceber semelhanças ao padrão descrito por Kuznetsov *et al.* (1973), para o sal  $\text{KAlCl}_2\text{O}$ , conforme mostrado na Figura 45. Deste modo, outras análises se fazem necessárias para verificar se ocorreu reação durante a moagem para formação do fertilizante FERT7.



**Figura 45.** Difratograma em barras do fertilizante FERT7 e dos padrões de KCl (Barret & Wallace, 1954) e  $\text{KAlCl}_2\text{O}$  (Kuznetsov *et al.*, 1973)

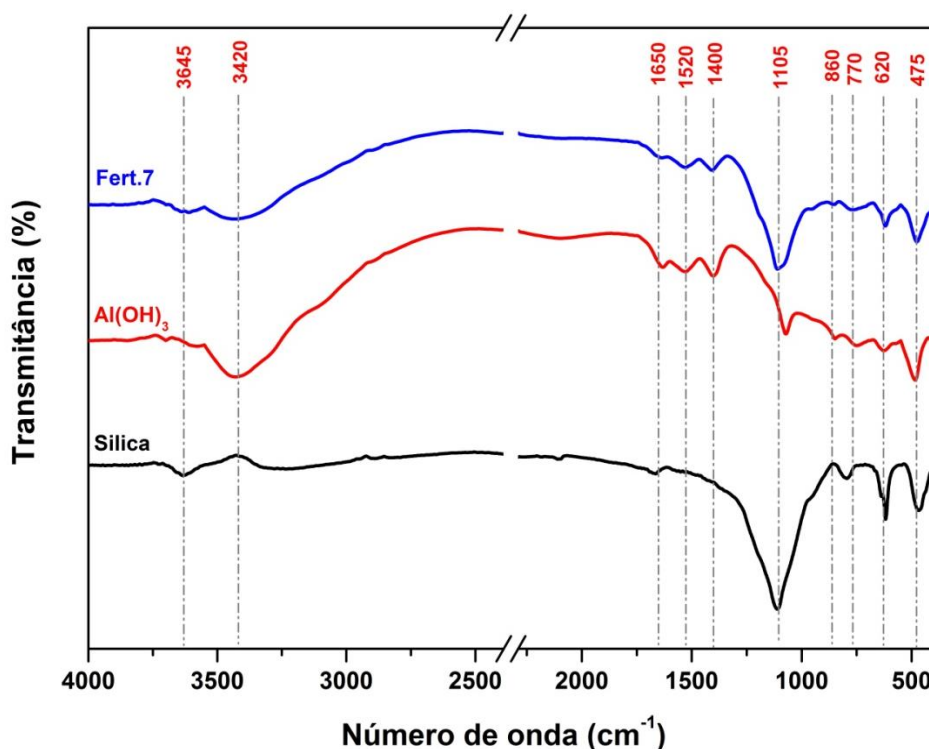
### 5.6.3. Espectroscopia no Infravermelho Médio por Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR por transmitância das amostras: fertilizante FERT7, sílica precipitada e hidróxido de alumínio são mostradas na Figura 46. A Figura 47 apresenta os espectros FTIR por reflectância difusa da sílica e do fertilizante FERT7. O espectro de FTIR do fertilizante FERT7 apresenta picos semelhantes aos encontrados em minerais aluminossilicatados, típicos da presença de sílica e goetita  $[\text{Al}(\text{OH})_3]$  em sua estrutura. As bandas localizadas na região entre  $3700$  a  $3610\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas às deformações axiais dos grupamentos O-H. A desordem na cristalinidade do fertilizante FERT7 pode ser detectada nessa região devido a presença de uma linha larga em  $3645\text{ cm}^{-1}$ . Quando o aluminossilicato tem estruturas bem cristalizadas como a caulinita, o FTIR apresenta quatro bandas bem definidas de vibrações O-H em  $3695$ ,  $3669$ ,  $3652$  e  $3620\text{ cm}^{-1}$  (DE RESENDE *et al.*, 2012), a medida que sua estrutura se torna menos cristalina, estas bandas se fundem, dando origem a uma linha larga, como vista no espectro do fertilizante.

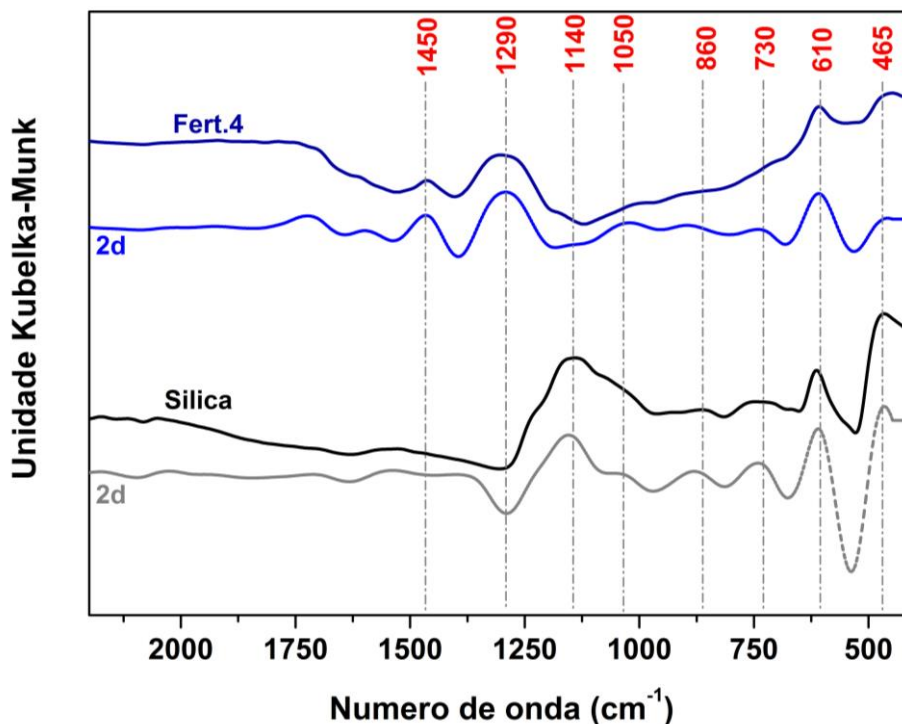
A banda localizada em  $3420\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída a presença de água adsorvida na estrutura. Por ter caráter fortemente higroscópico, o  $\text{Al}(\text{OH})_3$  apresenta esta banda mais pronunciada, seguido pelo fertilizante que, devido ao seu precursor, também possui esta característica.

No intervalo de  $1000$  a  $1120\text{ cm}^{-1}$ , pode-se verificar a presença de bandas de deformação axial Si-O-Si (HIDALGO *et al.*, 2010). No intervalo de  $900$  a  $700\text{ cm}^{-1}$  é possível observar no espectro do fertilizante 7 duas bandas de deformações angulares Al-O-H e de translação O-H (CASTELLANO *et al.*, 2010), verificadas também no espectro do  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

Na região de  $700$ - $400\text{ cm}^{-1}$  existem bandas de deformações angulares Si-O e Si-O-Al (JIANG *et al.*, 2009; RÍOS *et al.*, 2009). Nessa região, observam-se duas bandas de vibrações angulares em  $620$  e  $475\text{ cm}^{-1}$ , que podem ser atribuídas a vibração da sílica tetraédrica e ao estiramento simétrico do siloxano (Si-O-Si), respectivamente.



**Figura 46.** Espectro de FTIR do fertilizante FERT7 e de suas matérias primas: sílica precipitada e  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , obtidos com pastilha de KBr.



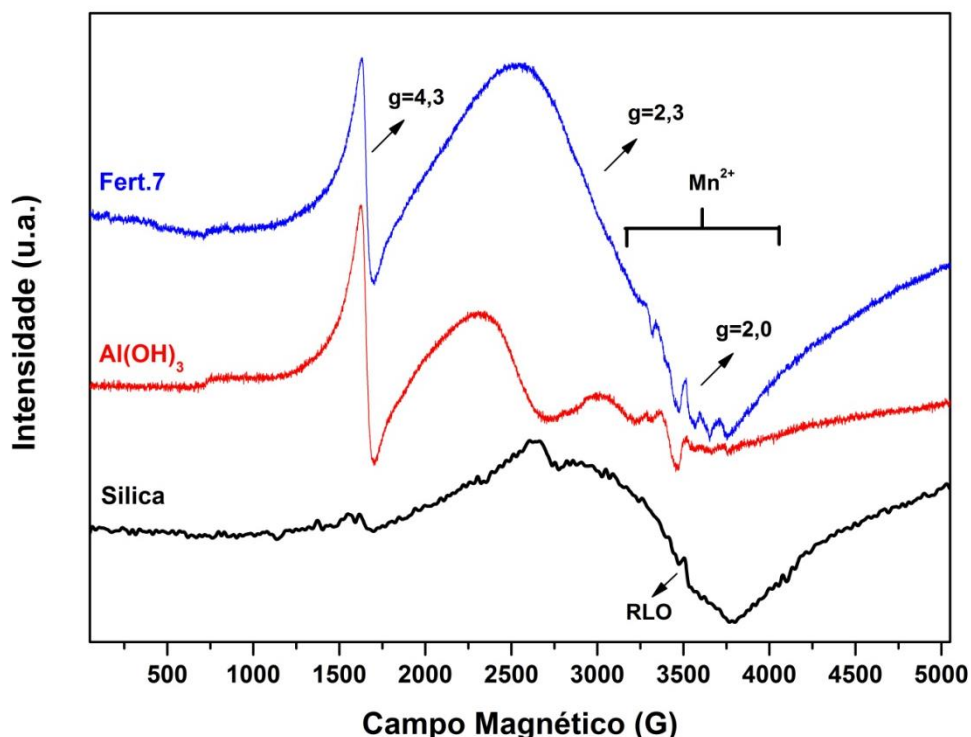
**Figura 47.** Função Kubelka-Munk do espectro de FTIR por reflectância difusa da sílica e do fertilizante FERT7

#### 5.6.4. Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)

A Figura 48 mostra os espectros de EPR obtidos para as amostras: FERT 7, hidróxido de alumínio e sílica precipitada. É possível observar que o  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , utilizado como precursor no experimento, apresentou contaminação com o ion  $\text{Fe}^{3+}$ , pela presença das linhas características com  $g=4,3$  e  $2,3$ .

A linha de  $g=4,3$ , verificada também no espectro do fertilizante FERT 7, é atribuída a íons de  $\text{Fe}^{3+}$  em coordenação tetraédrica, devido a substituição isomórfica de silício na estrutura cristalina. A linha de  $g=2,3$ , pode ser atribuída a óxidos ferromagnéticos oclusos nas cavidades e canais das estruturas do aluminossilicato. Ao passo que a linha de  $g= 2,0$ , pode ser atribuída a contraions  $\text{Fe}(\text{III})$  que neutralizam a carga gerada pela incorporação de ions ferro (III) a sitios de  $\text{Si}(\text{IV})$ , na estrutura do aluminossilicato.

É possível ainda observar as linhas características da presença de  $\text{Mn}^{2+}$  e do RLO, presente também na amostra de sílica, em  $g \approx 1,999$ , atribuída ao radical livre sobre átomo de Si.

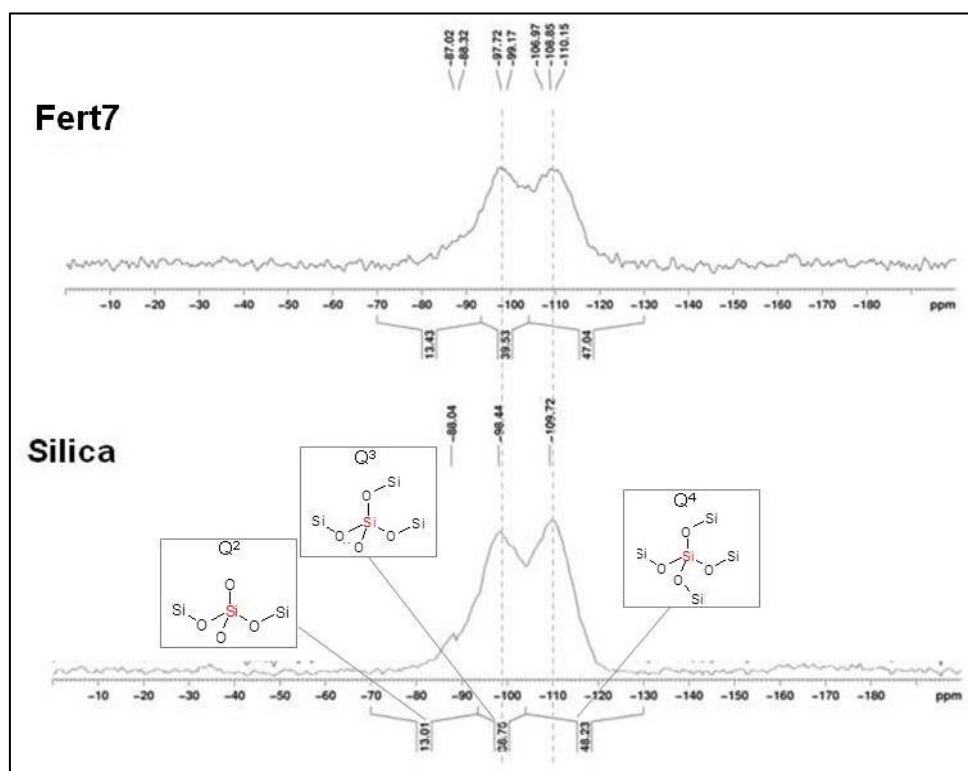


**Figura 48.** Espectros de EPR do fertilizante FERT7 e de suas matérias primas: sílica precipitada e  $\text{Al(OH)}_3$ .

#### 5.6.5. Ressonância Magnética Nuclear (NMR)

Os espectros de  $^{29}\text{Si}$  NMR do fertilizante FERT7 e da sílica precipitada, para efeito de comparação, são mostrados na Figura 49. No espectro do fertilizante, assim como no da sílica, a região referente aos sítios  $\text{Q}^4$ , atribuídos ao silício presente no interior das partículas, representa quase 50% dos sítios encontrados (Tabela 16). A outra metade se refere aos sítios  $\text{Q}^2$  e  $\text{Q}^3$ , que estão relacionados aos grupos em que o Si central está ligado a 2 e 3 ligações siloxanos ( $\text{Si-O-Si}$ ), respectivamente. As outras ligações deste grupo podem ser feitas a radicais alumínicos. Estes sítios representam os silícios da superfície das partículas.

O espectro de  $^{29}\text{Si}$  NMR do fertilizante FERT7 foi semelhante aos espectros dos fertilizantes 4 e 5, com um pequeno incremento na proporção dos sítios  $\text{Q}^2$  e  $\text{Q}^3$ . Este resultado pode sugerir que a reação mecanoquímica entre os precursores do fertilizante FERT7 não ocorreu na taxa esperada e, que, assim como nos fertilizantes 4 e 5, a sílica está envolvendo o sal KCl, neste caso em adição ao  $\text{Al(OH)}_3$ . O uso de outra fonte de alumínio para a síntese de fertilizante com fórmula química semelhante a um aluminossilicato deve ser considerado, visto que o hidróxido de alumínio é a mais estável forma de alumínio nas condições normais.



**Figura 49.**  $^{29}\text{Si}$  NMR do fertilizante FERT7 e da sílica.

**Tabela 16.**  $^{29}\text{Si}$  NMR do fertilizante FERT7 e da sílica.

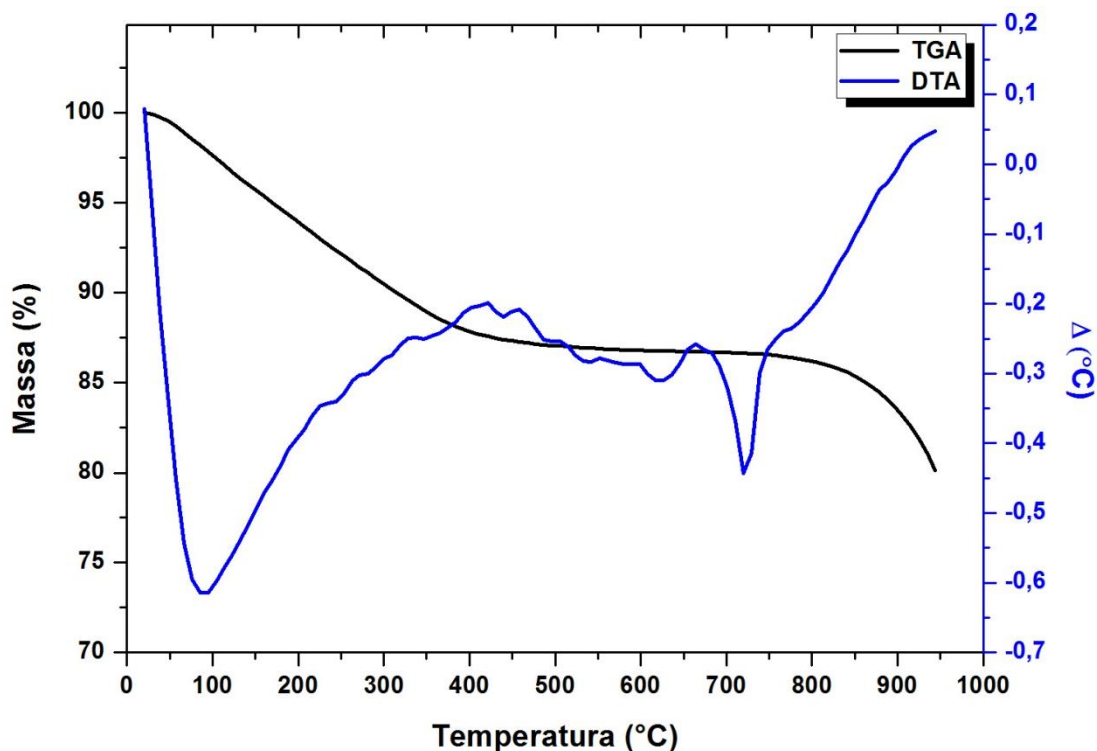
Amostra	% Q <sup>2</sup> δ, ppm -70 a -93,5	% Q <sup>3</sup> δ, ppm -93,5 a -104	% Q <sup>4</sup> δ, ppm -104 a -130
Sílica	13,0	38,8	48,2
Fert 7	13,4	39,5	47,0

#### 5.6.6. Termogravimetria (TGA) e Análise térmica diferencial (DTA)

As curvas de TGA e DTA para o fertilizante FERT7 são mostradas na Figura 50. O primeiro evento de perda de massa próximo a 100 °C é devido a perda de umidade, que representou aproximadamente 10 % do seu peso inicial, devido ao caráter higroscópico do fertilizante, graças a presença de hidróxido de alumínio em sua composição.

O ponto de fusão do  $\text{Al}(\text{OH})_3$  é em 300°C, porém, não foi verificado nenhum processo endotérmico próximo desta temperatura, indicando que ocorreu interação entre este composto químico, a sílica e o sal KCl. O processo endotérmico verificado próximo à 750 °C, indica a fusão do sal KCl.

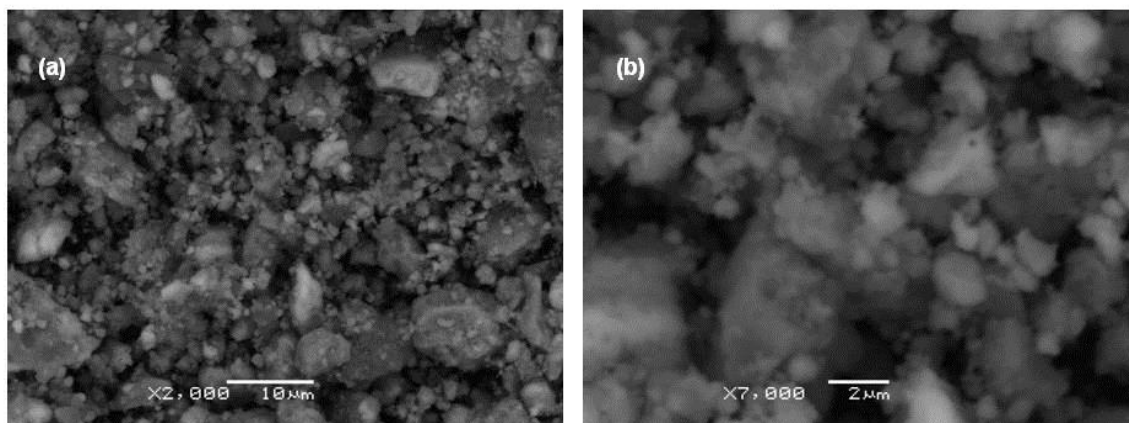
Outros eventos relacionados a perda de massa, indicam a condensação dos grupos silanois com consequente produção de água, como discutido no item 5.5.6.



**Figura 50.** Curvas de TGA e DTA de amostra do fertilizante FERT7 feita em atmosfera de ar sintético.

#### 5.6.7. Microscopia Eletrônica de varredura (SEM)

As imagens das micrografias do fertilizante FERT7 são apresentadas na Figura 51. As partículas do fertilizante apresentam formas e tamanhos heterogêneos. Estas partículas se aglutinam, formando outras maiores, o que pode ser devido, principalmente, ao caráter higroscópico do material, graças a presença de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  e  $\text{KCl}$  utilizados como matérias-primas.

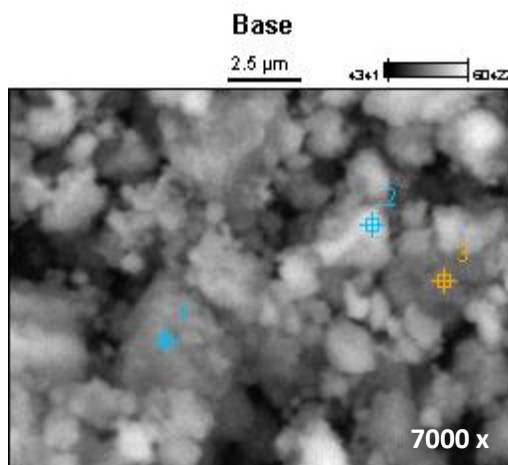


**Figura 51.** Micrografia eletrônica de varredura do fertilizante FERT7, em diferentes magnificações .

Através da observação das imagens é possível verificar que as partículas apresentam cores diferentes, o que representa que elas possuem diferenças em sua composição. Não é possível afirmar através das imagens se as matérias-primas reagiram durante a moagem, mesmo que parcialmente, ou se o fertilizante é constituído apenas da mistura das três.

#### 5.6.8. Espectrometria por dispersão de energia de raios X (EDS)

A Tabela 17 apresenta os resultados da análise elementar por EDS para o fertilizante FERT7. A imagem gerada em SEM para a realização desta amostra foi com uso de detector de elétrons retro espalhados. Visto que a amostra apresentou composição heterogênea, verificado pelos diferentes níveis de cinza na imagem, a análise foi feita pontualmente e os pontos analisados estão indicados na Figura 52.



**Figura 52.** Micrografia do fertilizante FERT7 indicando a localização dos pontos da análise elementar por EDS.

**Tabela 17.** Análise elementar por EDS do fertilizante FERT7.

FERT7						
Ponto	Si	K	Cl	Al	S	O
	-----% ms-----					
1	12,93 ± 0,38	24,25 ± 0,31	15,15 ± 0,46	13,19 ± 0,21	1,03 ± 0,20	33,45 ± 2,48
2	2,68 ± 0,21	49,98 ± 0,79	38,09 ± 0,65	9,25 ± 0,43	-	-
3	5,51 ± 0,16	38,99 ± 0,62	32,23 ± 0,53	5,51 ± 0,19	-	21,86 ± 2,13

Para a síntese do fertilizante FERT7, amostras de 1,26 g de sílica, 1,87 g de KCl e 1,96 g de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  foram misturadas e submetidas a moagem em moinho de zircônia, conforme descrito em 4.5.2. As massas foram calculadas com o intuito de que a proporção molar fosse de 1K:1Al:1Si, como encontrado na fórmula da kalsilita ( $\text{KAlSiO}_3$ ). A análise elementar experimental do ponto 1, se assemelha a esperada teoricamente, na qual as proporções em massa dos elementos Si, K e Al, seriam 11,57 %; 19, 27 %; e 13,36 %, respectivamente.



respectivamente. A maior proporção do elemento potássio pode ser devido a sua presença na sílica, graças a co-precipitação do sal  $K_2SO_4$ , durante o processo de obtenção da sílica da CCA. Por este motivo, o elemento enxofre (S) também é encontrado na constituição do fertilizante. Os pontos 2 e 3 são caracterizados pelo alto teor do sal KCl. Como dito anteriormente, através desta análise não é possível comprovar se ocorreu reação durante a moagem das matérias-primas, embora o ponto 1 apresente proporção dos três precursores, de forma semelhante a esperada teoricamente. É possível que este fertilizante seja resultado apenas da mistura das matérias-primas.

#### 5.7. Ensaio de liberação dos fertilizantes fontes de silício e potássio

Os fertilizantes sintetizados e eleitos os melhores de suas rotas de produção, por apresentarem menores liberações do íon  $K^+$  nos testes preliminares, FERT2, FERT4, FERT5 E FERT7, foram submetidos a testes de solubilização em três extratos aquosos: água destilada, solução de ácido cítrico  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e solução de ácido clorídrico  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , conforme descrito no item 4.7.

Os resultados da análise espectrométrica de emissão atômica para os elementos Si e K dos extratos aquosos dos ensaios de liberação para os fertilizantes FERT2, FERT4, FERT5 E FERT7, estão mostrados respectivamente nas figuras 53, 55, 56 e 57 e nas tabelas 1.2, 1.3, 1.4 e 1.5, localizadas no Anexo 1.

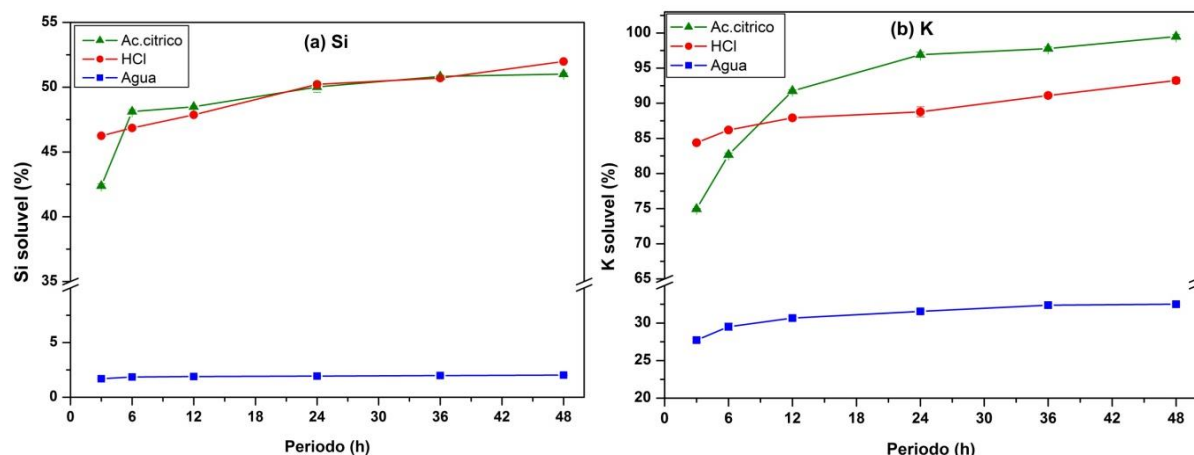
A curva de liberação do Si em água para todos os fertilizantes analisados, demonstrou a baixa solubilização em meio neutro. Em soluções ácidas, a liberação do Si foi maior para todos os fertilizantes, visto que o íon silicato reage com íons hidrogênio para formar ácido monossilícico, forma mais solúvel do Si. A solução de ácido cítrico, embora relativamente diluída, apresenta acidez elevada ( $\text{pH} \approx 2,30$ ).

O fertilizante FERT2, produzido por reação hidrotérmica, apresentou baixa solubilização do Si em água, com valores próximos a 0 % (Figura 53.a). O íon  $K^+$  obteve liberação de cerca de 32 % em água em período de 48 h. Nas soluções ácidas, a liberação das duas espécies foi maior, chegando quase que a totalidade do  $K^+$  em solução de HCl (Figura 53.b).

Pode ser sugerido que a baixa liberação do  $K^+$  em água para o fertilizante FERT2 seja devida a semelhança de sua estrutura à do mineral kalsilita, conforme verificado em análise de XRD (Fig.25). Neste mineral, de estrutura química  $KAlSiO_4$ , o íon potássio forma ligação com os íons óxidos  $O^{2-}$  dos tetraedros e, por isso, fica “fixado” à estrutura, tornando-se mais difícil a sua liberação. O princípio da valência eletrostática, conhecido como a 2ª. Regra de Linus Pauling para o estado sólido (PAULING, 1929), se aplica a kalsilita e esclarece a natureza de sua estrutura. Este princípio estabelece que em uma estrutura

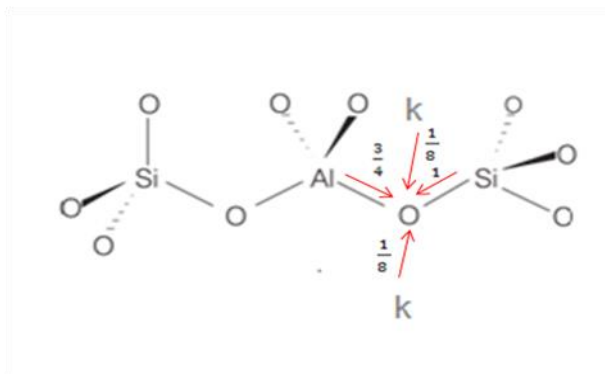


cristalina estável, a força total das ligações de valência que alcançam um ânion a partir de todos os cátions vizinhos é igual ao valor absoluto da carga do ânion (KLEIN & DUTROW, 2012).



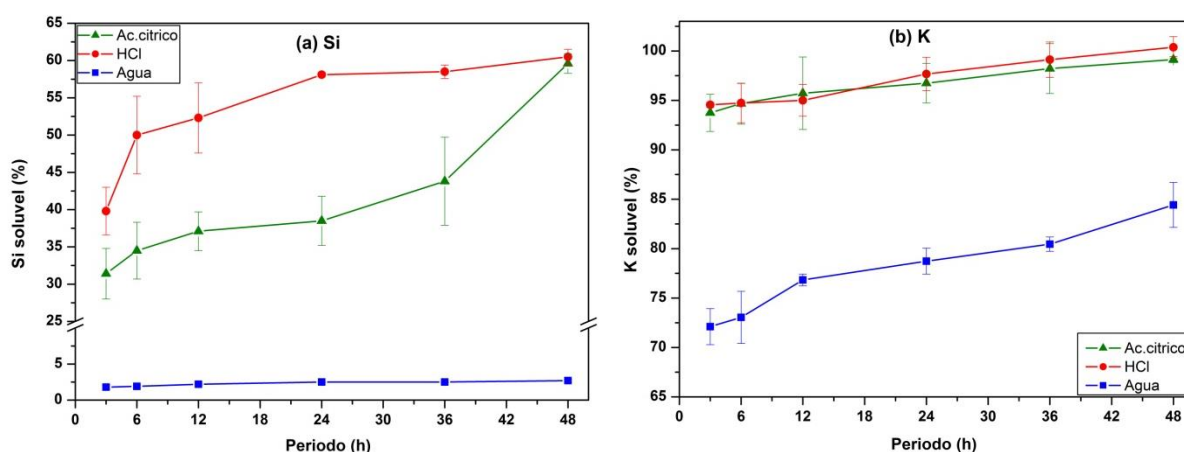
**Figura 53.** Curva de solubilização do fertilizante FERT2 em três meios: água destilada, HCl (0,5 mol L<sup>-1</sup>) e ácido cítrico (0,1 mol L<sup>-1</sup>), para os elementos analisados: (a) Si; e (b) K.

A estrutura da kalsilita é formada por ligações Si-O-Al entre tetraedros de oxigênio com silício (SiO<sub>4</sub>) e alumínio (AlO<sub>4</sub><sup>-</sup>) no centro de massa. A valência eletrônica [v.e. = carga do cátion (Z)/ número de coordenação da estrutura (NC)] das ligações entre O<sup>-2</sup> e Si<sup>+4</sup>, que é  $4/4=1$ , equivale a metade da força de ligação disponível ao íon óxido (O<sup>-2</sup>). Como consequência, um tetraedro de SiO<sub>4</sub> pode ligar-se a algum outro íon com a mesma força com a qual se liga ao íon Si<sup>+4</sup> central. No caso da kalsilita, este outro íon é o Al<sup>+3</sup>, que substituiu o Si<sup>+4</sup> central no tetraedro vizinho. A v.e. das ligações entre O<sup>-2</sup> e Al<sup>+3</sup> é  $3/4=0,75$ , sendo assim, mesmo após a soma da ligação do íon óxido com os dois cátions (Si<sup>+4</sup> e Al<sup>+3</sup>), resta uma força de ligação de 0,25 para o íon O<sup>-2</sup>, para ser compensada. Esta é suprida pelos dois cátions K<sup>+</sup>, em estrutura cúbica de corpo centrado, com v.e. de  $1/8 = 0,125$  para cada íon K<sup>+</sup>, dando o resultado que a estrutura requer, de 0,25, conforme ilustrado na Figura 54.

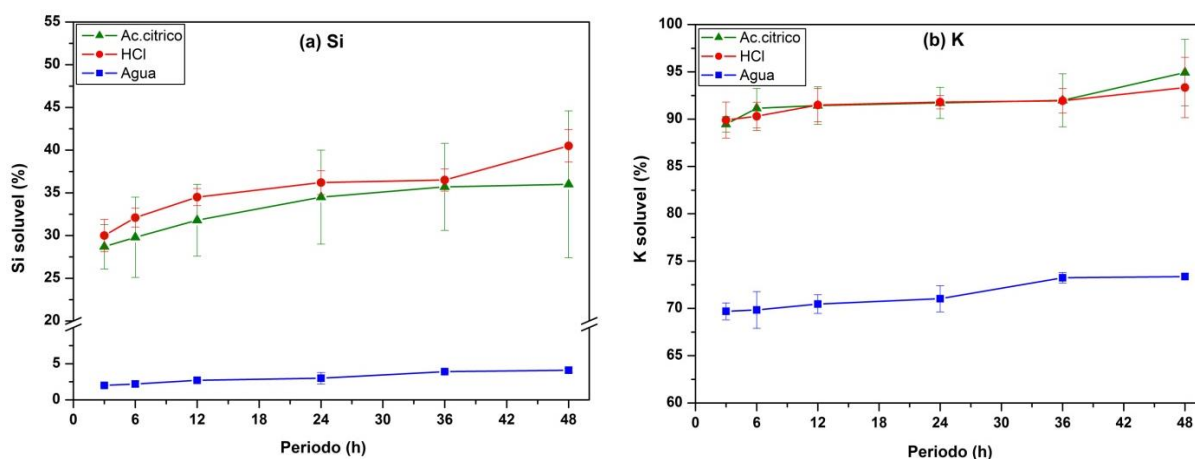


**Figura 54.** Estrutura do mineral kalsilita (KAISiO<sub>4</sub>), mostrando a valência eletrostática de ligações químicas (adaptado de GATTA *et al.*, 2011)/

Conforme citado anteriormente, não foi possível afirmar que tenha ocorrido reação entre as matérias primas formadoras dos fertilizantes FERT4 e FERT5. Deste modo, é sugerido que possa ter ocorrido um encobrimento do sal KCl pela sílica amorfa precipitada. Este encobrimento pode ser o responsável pela diminuição da liberação do  $K^+$  em água, verificado nas figuras 55.b e 56.b, visto que a camada de sílica amorfa, insolúvel em água em meio neutro, pode criar uma barreira, impedindo o contato do sal com a solução. A liberação de  $K^+$  em água do fertilizante FERT5, no maior período estudado, foi cerca de 10 % menor que a verificada para o fertilizante FERT4, sugerindo que o maior tempo de moagem provoque uma cobertura maior e mais homogênea dos cristais do sal pela sílica.



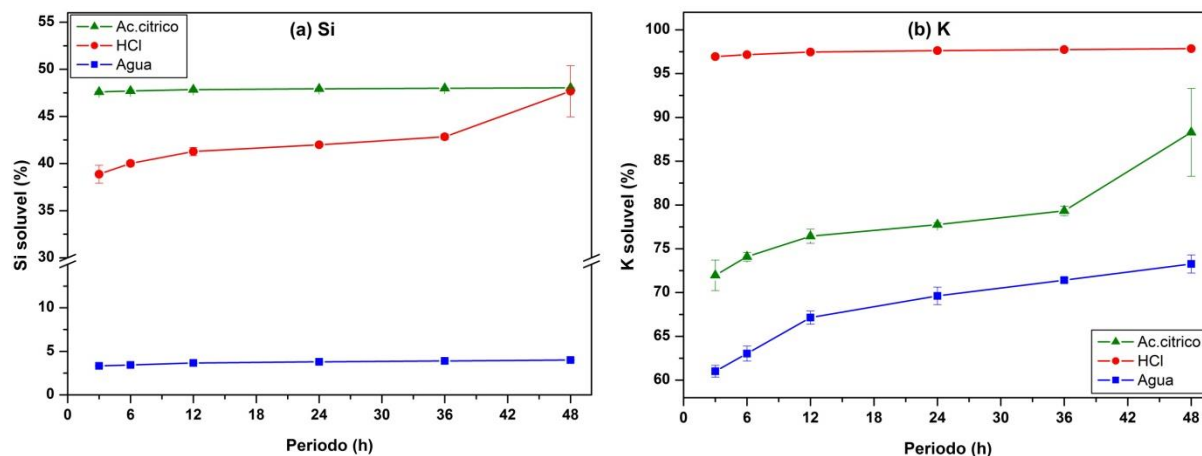
**Figura 55.** Curva de solubilização do fertilizante FERT4 em três meios: água destilada, HCl ( $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ) e ácido cítrico ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ), para os elementos analisados: (a)Si; e (b)K.



**Figura 56.** Curva de solubilização do fertilizante FERT5 em três meios: água destilada, HCl ( $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ) e ácido cítrico ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ), para os elementos analisados: (a)Si; e (b)K.

O fertilizante FERT7, que foi produzido com o intuito de se obter estrutura semelhante a kalsilita, por meio de rota mecanoquímica, apresentou porcentagens de liberação para ambos as espécies de Si e K maiores que o fertilizante FERT2, porém menores que os fertilizantes FERT4 e FERT5 (Figura 57). O difratograma de XRD do

fertilizante FERT7 (Fig.43), demonstrou que a rota utilizada não foi eficaz em produzir o produto desejado, visto que os picos foram coincidentes com os observados para o sal KCl. Além disso, conforme sugerem os espectros de NMR para  $^{29}\text{Si}$  (Fig. 48), foi verificado que as ligações do Si no fertilizante FERT7 não se alteraram em relação a sílica amorfa. Deste modo, não foi possível confirmar se ocorreu reação entre as matérias-primas e pode ser sugerido, como para os fertilizantes FERT4 e FERT5, que a capacidade da estrutura de reter o  $\text{K}^+$  se deve ao encobrimento dos cristais do sal pelas outras matérias primas, principalmente sílica amorfa.



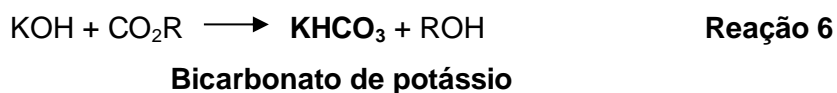
**Figura 57.** Curva de solubilização do fertilizante FERT7 em três meios: água destilada, HCl ( $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ) e ácido cítrico ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ), para os elementos analisados: (a) Si; e (b) K.

## 5.8. Carvão ativado

### 5.8.1. Difração de Raios X (XRD)

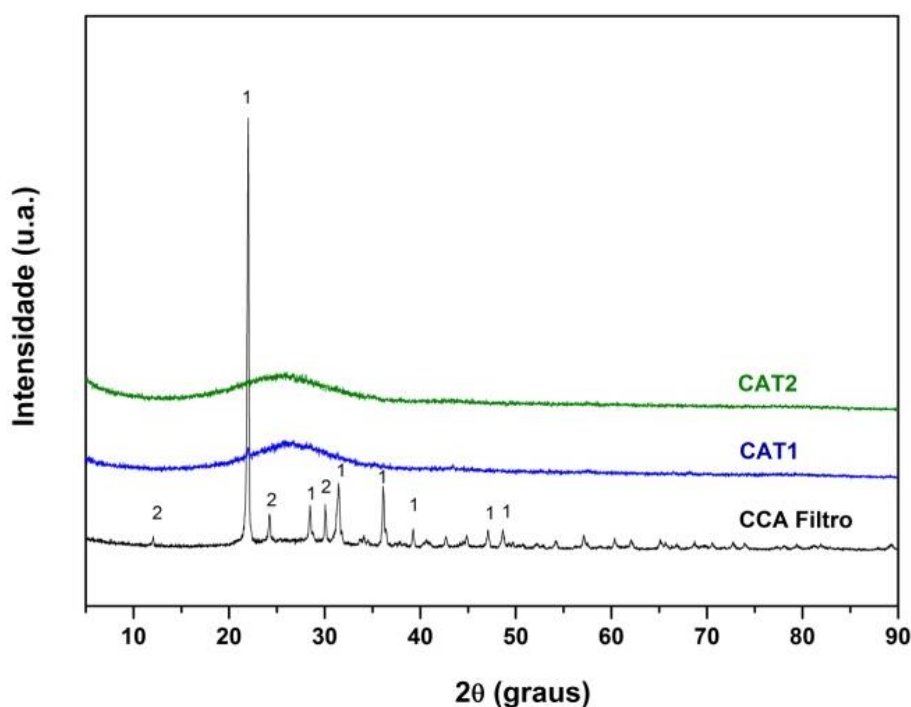
Os carvões ativados gerados a partir do resíduo retido no filtro durante o processo de extração da sílica precipitada da CCA foram caracterizados por XRD. Os difratogramas dos carvões e da amostra do resíduo retido no filtro (CCA Filtro), seco em estufa a  $110^\circ\text{C}$  por 24 h, são mostrados na Figura 58.

O difratograma do resíduo retido no filtro, chamado de CCA Filtro, apresentou picos característicos da presença do mineral cristobalita ( $\text{SiO}_2$ ), que é um polimorfo do quartzo, e de bicarbonato de potássio ( $\text{KHCO}_3$ ), identificados pelos números 1 e 2, respectivamente. Após a extração da sílica amorfa da CCA por lixiviação básica, o resíduo retido no filtro apresenta, ainda, a porção de natureza cristalina de  $\text{SiO}_2$ , não reativa. Também é possível observar que o processo de extração da sílica favoreceu a reação entre o KOH e o material orgânico da CCA ou o  $\text{CO}_2$  atmosférico, produzindo bicarbonato de potássio, conforme a reação 6:



O KOH utilizado para possibilitar a lixivação básica da sílica amorfa reativa, desempenhou a função de agente ativador no preparo dos carvões ativados.

Os difratogramas dos carvões ativados CAT1 e CAT2 foram semelhantes, sendo possível observar as linhas características de estrutura amorfa, representado pelo pico de base larga que se inicia próximo de  $2\theta = 20^\circ$ . A amorfização do material pode ter sido devido às altas temperaturas do tratamento térmico de ativação (TTA) ou a maceração final do carvão ativado produzido com uso de pistilo e cadinho de porcelana. Devido a lavagem intensa dos carvões após o TTA, não foi verificada a presença da substância salina,  $\text{KHCO}_3$ , indicando que este processo foi eficiente para a retirada de substâncias solúveis e, consequente, desobstrução dos poros dos carvões.



**Figura 58.** Difratogramas de XRD das amostras do resíduo de CCA retido no filtro (CCA filtro) e dos carvões ativados 1 (CAT1) e 2 (CAT2).

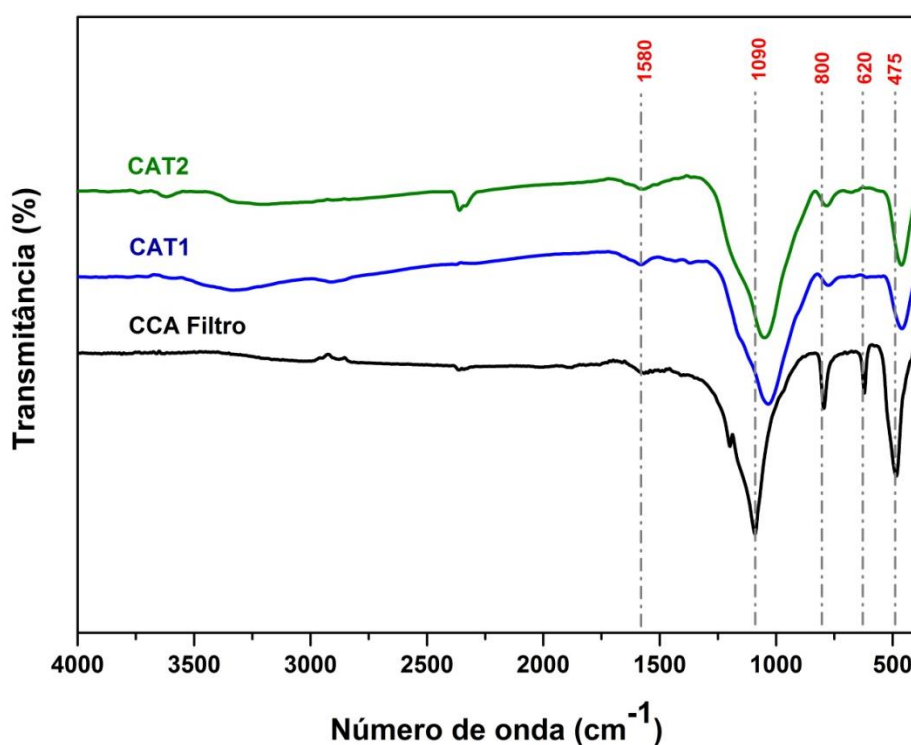
#### 5.8.2. Espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR para a CCA Filtro e os carvões ativados CAT1 e CAT2, são mostrados nas Figuras 59 e 60. Os três espectros são muito parecidos e constituídos por poucas bandas fracas, o que é indicativo de poucos tipos de grupos com oxigênio em suas superfícies (GUO *et al.*, 2007),

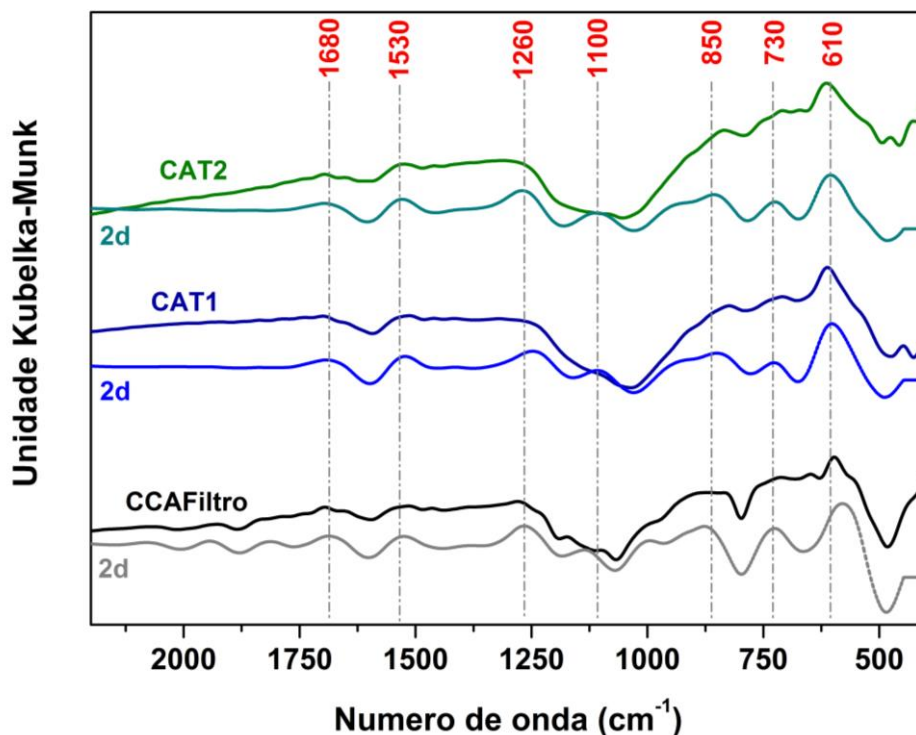
Nos espectros de FTIR por reflectância difusa (Fig.60), a banda centrada em  $1680\text{ cm}^{-1}$  é mais evidente e pode ser atribuída ao estiramento da ligação  $\text{C}=\text{C}$  de anel aromático ou de alifático insaturado.

A banda em  $1580\text{ cm}^{-1}$ , observada nos três espectros, pode ser atribuída ao estiramento C=C em anéis aromáticos (EL-HANDAWY et al., 2008). Ambos apresentam uma banda larga entre  $900 - 1300\text{ cm}^{-1}$ , com pico ao redor de  $1100\text{ cm}^{-1}$  que pode ser atribuída ao estiramento de bandas assimétricas e simétricas de Si-O-Si-C (SRIVASTAVA et al., 2008). Esta banda nos espectros dos CAT1 e CAT2 apresenta-se deslocada e mais larga, devido à desorganização da estrutura, resultante da amorfização do material. O pico em  $800\text{ cm}^{-1}$  pode ser devido ao estiramento vibracional da ligação Si-O (UMEDA & KONDOH, 2010) ou a deformação do grupo -OH.

As bandas de absorção em  $475$  e  $800\text{ cm}^{-1}$ , podem ser originadas devido à presença da ligação Si-O, que pode ocasionar bandas características de absorção em  $400-500\text{ cm}^{-1}$ , devido à vibração angular, e entre  $800$  e  $1000\text{ cm}^{-1}$ , graças ao estiramento vibracional da ligação (UMEDA & KONDOH, 2010). A banda  $475\text{ cm}^{-1}$ , que também foram observadas no espectro da CCA, pode ser atribuída a vibração angular de ligações Si-O, assim como a banda em  $620\text{ cm}^{-1}$ , que pode ser atribuída a vibração da sílica tetraédrica.



**Figura 59.** . Espectro de FTIR das amostras do resíduo de CCA retido no filtro (CCA filtro) e dos carvões ativados 1 (CAT1) e 2 (CAT2).

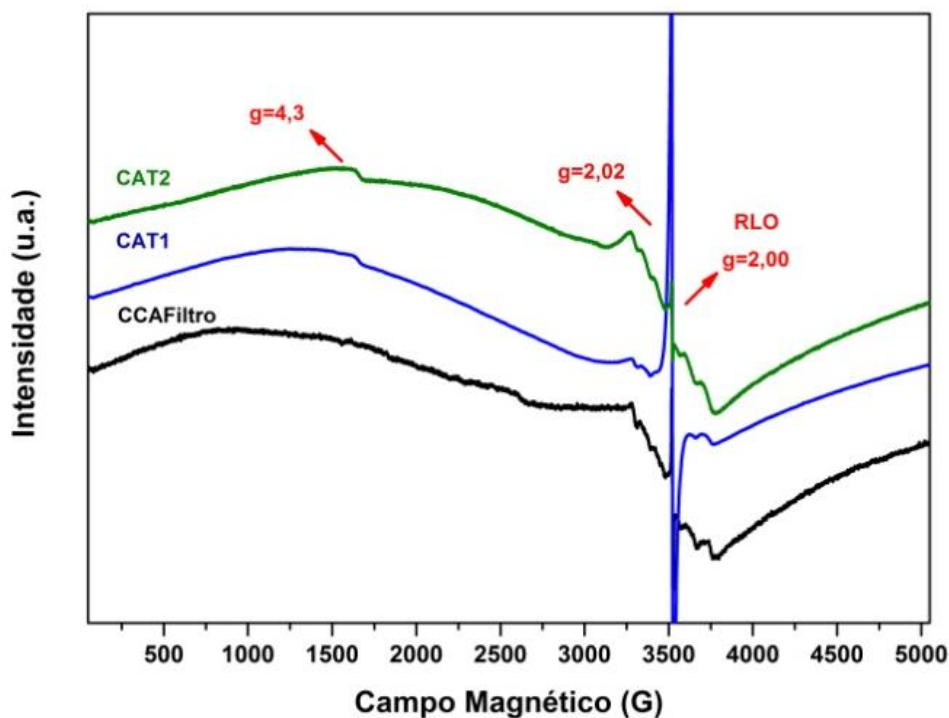


**Figura 60.** Espectros de FTIR por reflectância difusa da CCA retida no filtro (CCA filtro) e dos carvões ativados CAT1 e CAT2.

### 5.8.3. Espectroscopia de Ressonância Paramagnética (EPR)

A Figura 61 mostra os espectros de EPR obtidos para as amostras: CCA Filtro, CAT1 e CAT2. Os três espectros apresentam grande semelhança com a presença de linhas características da presença de  $\text{Fe}^{3+}$ , contaminante do material altamente sensível a análise de EPR. As linhas em  $g=4,3$  e  $2,3$  podem ser atribuídas à presença de  $\text{Fe}^{3+}$ , em domínios diluídos e concentrados, respectivamente. Em domínios diluídos ocorrem baixas interações entre os íons  $\text{Fe}^{3+}$  que estão localizados em sítios octaédricos e/ou tetraédricos com alta distorção rômica.

Em ambos os espectros, é possível observar as seis linhas características da presença de  $\text{Mn}^{2+}$  e do RLO, em  $g \sim 2,0$ , atribuída ao radical livre sobre átomo de C. A linha do RLO, pode ser verificada com maior intensidade no espectro do CAT1.



**Figura 61.** . Espectros de EPR das amostras do residuo de CCA retido no filtro (CCA filtro) e dos carvões ativados 1 (CAT1) e 2 (CAT2).

#### 5.8.4. Ressonância Magnética Nuclear (NMR)

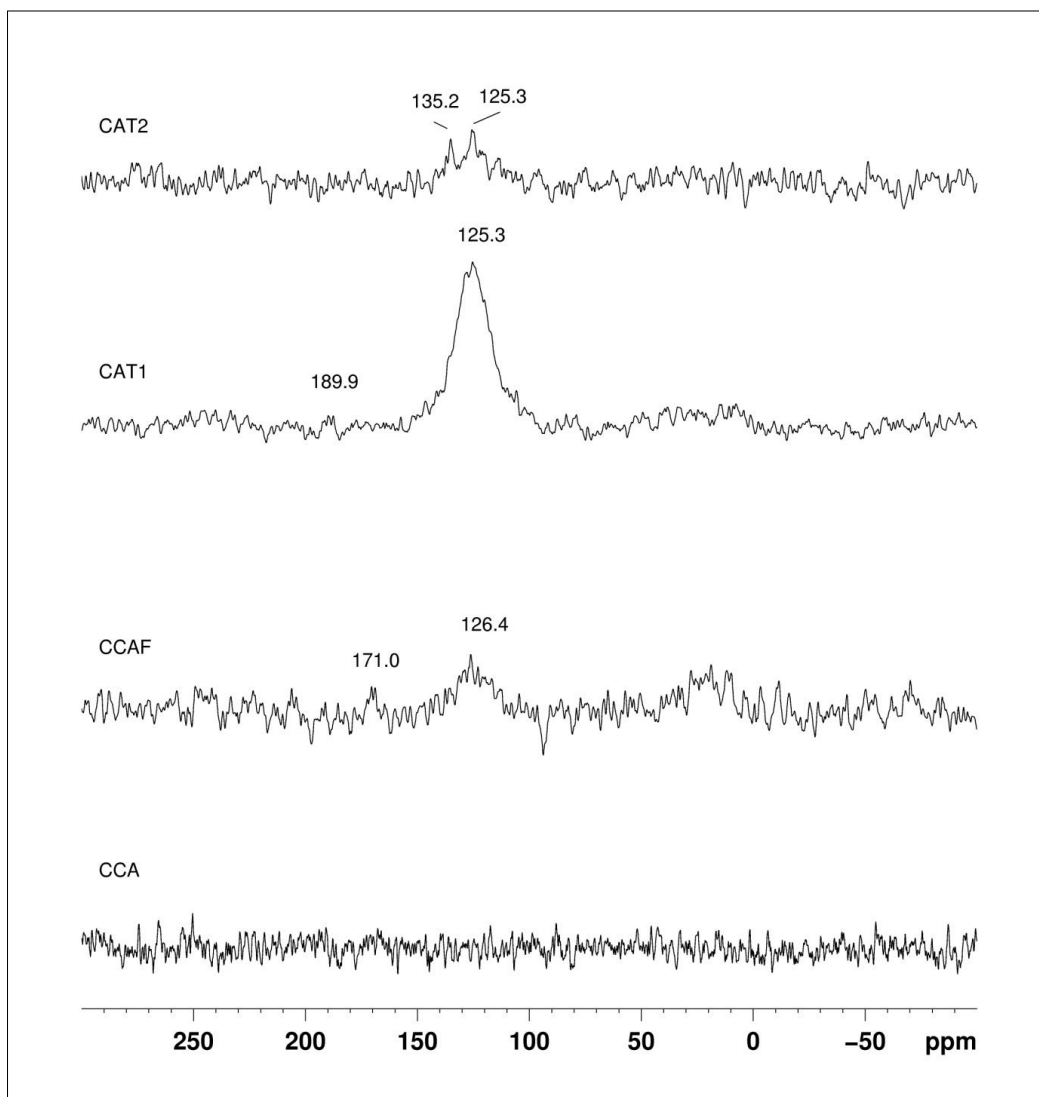
Os espectros de  $^{13}\text{C}$  NMR apresentam linhas referentes a determinados grupos funcionais, que, segundo Kögel-Knaber (1997), podem ser interpretadas de acordo com a região do espectro em que aparecem. Cada região pode ser identificada como descrito a seguir:

- (i) Ligações correspondentes aos carbonos alifáticos (C-C) são localizadas na região do espectro variado de 0 a 45 ppm;
- (ii) Ligações correspondentes aos grupamentos éteres e alcoóis (C-O e C-O-H) são identificadas por meio do espectro variando de 45 a 110 ppm;
- (iii) Ligações correspondentes aos compostos aromáticos, como, por exemplo, os grupamentos fenólicos, são identificados no espectro de 110 a 160 ppm;
- (iv) Compostos carbonílicos e anílicos (C=O) e COOH, percebidos no espectro na região de 160 a 220 ppm.

A Figura 62 apresenta os espectros de  $^{13}\text{C}$  NMR para as amostras da CCA, CCA Filtro, CAT1 e CAT2.



Os espectros obtidos para as amostras CCA e CCAFiltro apresentaram baixíssimo sinal/ruído, devido ao baixo teor de carbono na composição total da amostra, como pode ser verificado na análise de XFR da CCA (Tabela 2), onde a concentração de carbono, expresso na forma de  $\text{CO}_2$ , é de apenas 3,9 %. O resíduo retido no filtro, chamado de CCAFiltro, está empregado com KOH, o que pode ter causado interferência no sinal, devido a alta concentração do reagente ativante. Apenas as amostras CAT1 e CAT2 apresentaram sinais significativos, na região correspondente aos carbonos aromáticos (110 a 160 ppm). Ambos os espectros mostram a ocorrência de uma linha de ressonância com deslocamento químico máximo em 125,3 ppm, típico de átomos de carbonos situados em planos aromáticos, ligados a outros átomos de carbono ou de hidrogênio. Esta linha pode ser observada com maior intensidade para o CAT1, o que corrobora com a análise de EPR, na qual a presença da linha do radical livre orgânico também foi verificada com maior intensidade nesta amostra.



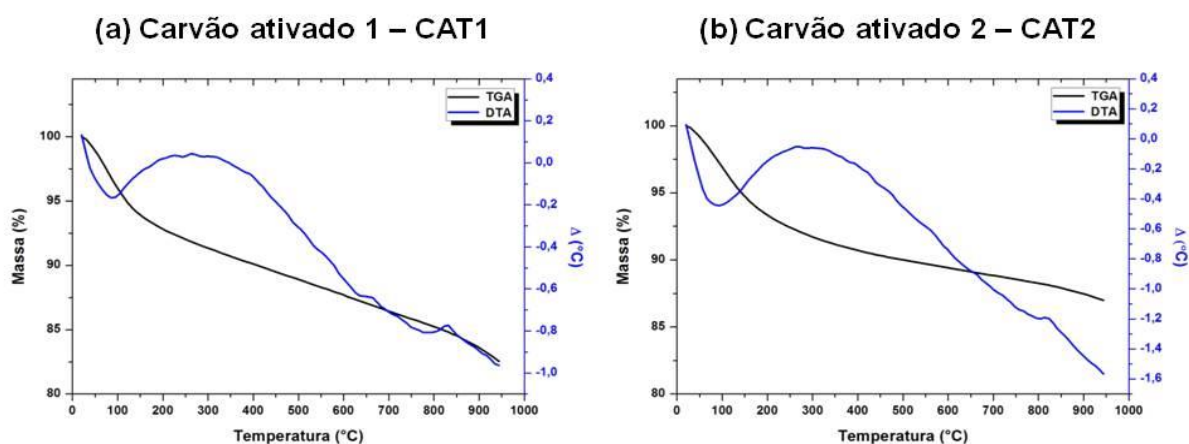
**Figura 62.**  $^{13}\text{C}$  NMR das amostras de CCA, resíduo de CCA retido no filtro (CCA Filtro) e carvões ativados 1 (CAT1) e 2 (CAT2).



### 5.8.5. Termogravimetria (TGA) e Análise térmica diferencial (DTA)

A Figura 63 mostra as curvas de TGA e DTA obtidas para as amostras dos carvões ativados: CAT1 (Figura 63.a) e CAT2 (Figura 63.b), registradas em atmosfera oxidante ( $O_2$ ). As duas amostras apresentaram uma primeira queda acentuada de massa próximo a 100 °C, em razão da perda de umidade do material. Este declive continua até o final da rampa de aquecimento, como decorrência da oxidação da matriz carbonosa (DELLA *et al.*, 2001; JIANG *et al.*, 2000). A curva de DTA, para ambas as amostras, apresenta na região em torno da temperatura de oxidação (300 – 400 °C), grande pico exotérmico ocasionado por estas reações exotérmicas de oxidação.

Por possuir maior conteúdo de material carbonoso, o CAT1 sofreu perda de massa mais elevada, em torno de 18 % de perda, que o CAT2, que teve redução de apenas 13%. Para ambas as amostras, ativadas e lavadas, pode ser também observada uma queda acentuada no teor de cinzas em comparação com o precursor, CCA (Figura 24), o que indica que durante o processo de ativação ocorrem reações entre o agente ativador (KOH) e a sílica levando à remoção (ao menos parcial) desta da estrutura do carvão ativado.

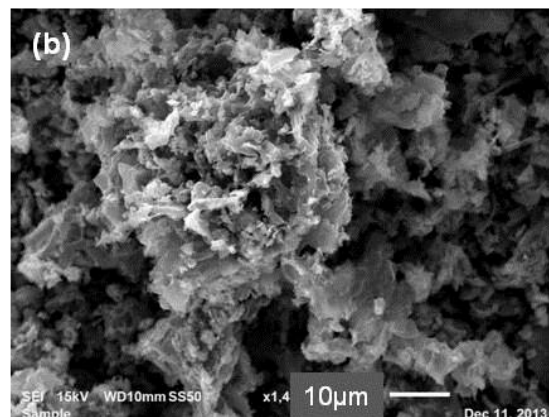
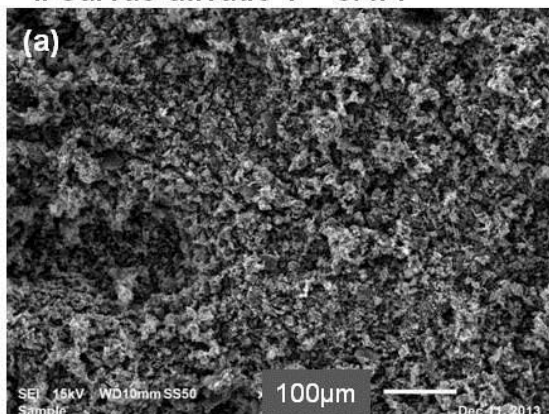


**Figura 63.** Curvas de TGA e DTA para os carvões ativados: (a) CAT1 e (b) CAT2.

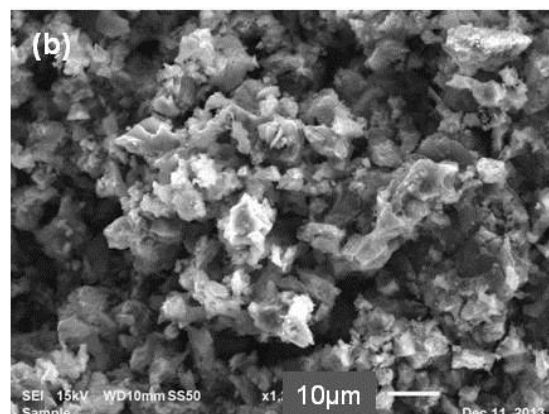
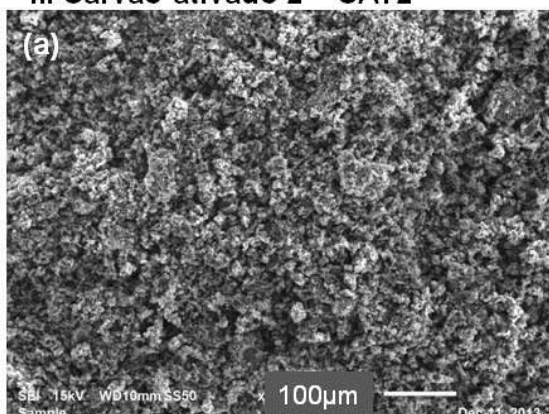
### 5.8.6. Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

As imagens de microscopia eletrônica de varredura dos carvões ativados 1 e 2 são mostradas na Figura 64. Nas duas micrografias podem ser identificadas claramente superfícies porosas com poros de tamanho e formas variadas (MARTÍNEZ, 2006). Comparando as duas amostras, é possível sugerir que a amostra do CAT1 (Fig.64.i) possui poros maiores, em relação ao CAT2 (Fig.64.ii). Nas micrografias do CAT2, percebe-se a presença de microporos em grande quantidade o que contribui para a maior área de superfície e volume de microporo desta amostra, enquanto que na micrografia do CAT2, os poros maiores são mais abundantes.

### I. Carvão ativado 1 – CAT1



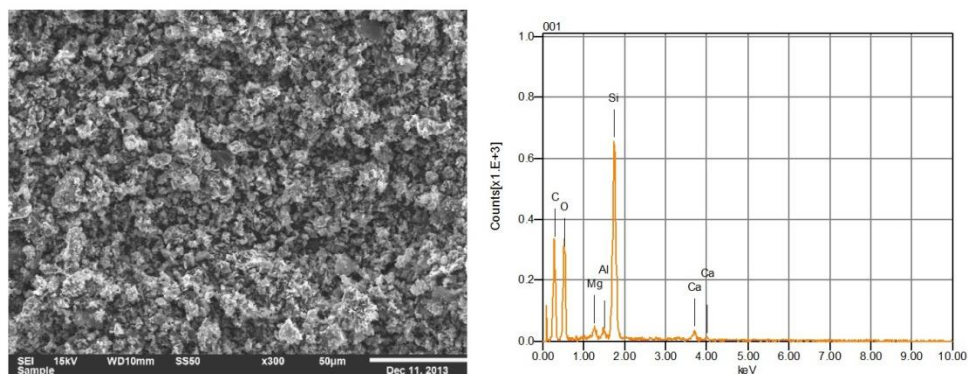
### ii. Carvão ativado 2 – CAT2



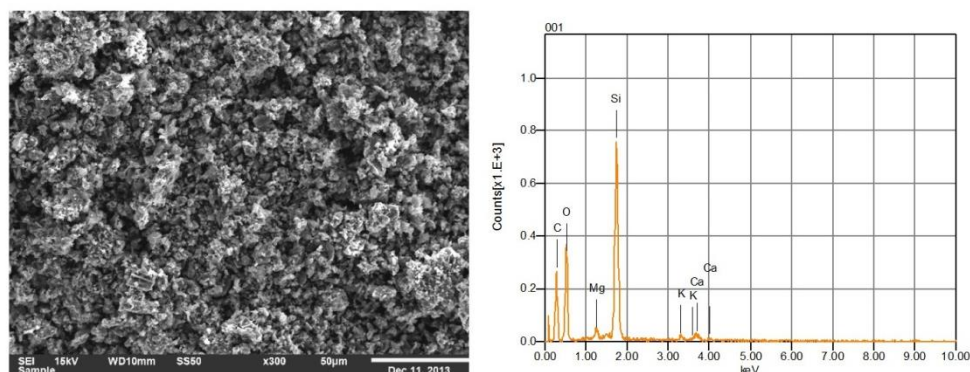
**Figura 64.** Micrografia eletrônica de varredura das amostras: (i) CAT1 e (ii)CAT2

#### 5.8.7. Espectrometria por dispersão de energia de raios X (EDS)

A composição química elementar dos carvões ativados 1 e 2 foi determinada por SEM com micro análise por detecção de EDS. Os espectros gerados para as amostras CAT1 e CAT2 são mostrados, respectivamente, nas figuras 65 e 66, e na Tabela 18. A análise foi feita em área total, visto que as imagens geradas com uso de detector de elétrons retro espalhados, para ambas as amostras, não indicaram diferenças pontuais na composição, devido a homogeneidade dos níveis de cinza gerados.



**Figura 65.** Micrografia do carvão ativado 1 com análise por EDS.



**Figura 66.** Micrografia do carvão ativado 2 com análise por EDS.

**Tabela 18.** Análise elementar por EDS dos carvões ativados 1 (CAT1) e 2 (CAT2).

Amostra	C	Mg	Al	Si	Ca	K	O
	% ms-----						
CAT1	49,17	0,91	0,56	16,05	2,06	-	31,24
CAT2	44,45	0,99	-	18,61	1,32	1,12	33,52

Embora os carvões tenham composição bem semelhante, o CAT1 possui maior teor de carbono, como já havia sido sugerido no item 5.8.8, após análise das curvas de TGA. A análise demonstrou também que o processo de lavagem foi eficiente em remover substâncias solúveis que poderiam estar ocupando os poros dos carvões, visto que a soma dos teores de sais nas duas amostras foi menor que 4 %. O teor de Si nas duas amostras foi próximo, com valores de 16,05 % para o CAT1 e 18,61 % para o CAT2. A análise de NMR com núcleo em  $^{29}\text{Si}$ , não foi feita para as amostras de carvões ativados e, por isso, não foi possível identificar as populações de Si em seus diferentes sítios químicos.

#### 5.8.8. Avaliação pelo método BET

A área BET de carvões ativados pode variar dependendo do método de ativação e/ou do tipo de matéria-prima, geralmente entre valores de 500 a 1500  $\text{m}^2/\text{g}$ . Carvões ativados comerciais típicos possuem área superficial específica superiores a 600  $\text{m}^2/\text{g}$ . A Tabela 19 apresenta os valores da área superficial BET, volume e tamanho de poros para os carvões ativados 1 e 2.

**Tabela 19.** Valores da área superficial BET, volume e tamanho de poros dos carvões ativados 1 e 2.

Amostra	Área Superficial específica ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Tamanho dos poros (Å)	Volume específico dos poros ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )
CAT1	193,1	4,16	0,67
CAT2	645,0	3,84	1,85

De acordo com a União Internacional de Química Pura e Aplicada (em inglês: International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC), os poros são classificados de acordo com seu tamanho em micro, meso, macro e megaporos. Deste modo, tem-se:

- (i) Microporos: 0 ~2 nm (0 ~2 Å)
- (ii) Mesoporos: 2 ~50 nm (20 ~500 Å)
- (iii) Macroporos: 50 ~7500 nm (0,05 µm ~7,5 µm)
- (iv) Megaporos: > 7500 nm (>7,5 µm)

Os poros do CAT1 e do CAT2 possuem tamanho médio que os classificam como mesoporos. O tamanho dos poros determina a acessibilidade das moléculas de adsorbato para a superfície interna de adsorção. Assim sendo, o tamanho dos poros e sua distribuição é uma propriedade importante para caracterizar o poder de adsorção do adsorvente.

O volume específico dos poros é medido pela razão entre o volume de poros total (cm<sup>3</sup>) e a massa da amostra (g). O volume de poros do CAT2 foi em média de 1,85 cm<sup>3</sup>/g, sendo bem superior ao obtido no CAT1, de 0,67 cm<sup>3</sup>/g.

A área superficial específica (ASE) obtida para as amostras foi de 193,1 m<sup>2</sup>/g para o CAT1 e de 645,0 m<sup>2</sup>/g para o CAT2. A ASE é medida pela razão da área superficial total (m<sup>2</sup>) pela massa da amostra (g).

Alguns autores utilizaram a casca de arroz para o preparo de carvões ativados utilizando diferentes métodos de ativação. Yalçın & Sevinc (2000) prepararam carvões ativados a partir de casca de arroz com uso do reagente ativante ZnCl<sub>2</sub> e outras soluções salinas e passagem do gás CO<sub>2</sub>. Eles obtiveram carvões ativados com ASE de 480 m<sup>2</sup>/g; diâmetro de poros de 44 Å e volume específico de poros de 1,3652 cm<sup>3</sup>/g.

Liu *et al.* (2012) desenvolveram um método de obtenção de sílica e carvão ativado a partir de cinza de casca de arroz com uso do reagente ativante K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. A ASE e tamanho médio dos poros foi de 1713 m<sup>2</sup>/g e 40 Å, respectivamente.

Acredita-se que carvões que apresentem maiores áreas superficiais tenham um melhor desempenho em relação à adsorção de poluentes devido a uma possibilidade maior de preenchimento ou um melhor aproveitamento das áreas superficiais dos carvões ativados. Entretanto, a área superficial que desempenha um papel importante é apenas uma das variáveis que poderão influenciar na adsorção.

Levando em consideração apenas os três parâmetros avaliados, o CAT2 apresentou melhores resultados, o que sugere que sua capacidade de adsorção seja maior em relação ao CAT1 produzido.

## 6. CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES

A utilização da CCA com o objetivo de produção de carvão ativado e fertilizantes fonte de Si e K, neste estudo, em escala de bancada, demonstrou ser um processo viável de aproveitamento de parte deste resíduo.

No processo de obtenção da sílica a partir da CCA, o maior rendimento foi alcançado utilizando-se solução de KOH a  $6 \text{ mol L}^{-1}$ , e tempo de extração de 6 h. No processo de precipitação da sílica, com o objetivo de avaliar os melhores parâmetros, foi observado que a precipitação ocorria a partir de valores de pH menores que 10.

Entre os fertilizantes produzidos em cada rota, os que apresentaram menores porcentagens de liberação de  $\text{K}^+$  nos ensaios preliminares em água foram FERT2, FERT4, FERT5 e FERT7.

Os espectros de infravermelho (FTIR) para a CCA e para os fertilizantes FERT2, FERT4, FERT5 e FERT7 indicaram a presença de altos teores de sílica em todos os materiais, fato também confirmado pela análise de fluorescência de raios X (XRF) e espectrometria por dispersão de energia de raios X (EDS). Para a CCA, os difratogramas de raios X (XRD) demonstraram a presença de sílica, tanto na forma amorfa como cristalina, devido ao halo amorfo e a presença de picos semelhantes aos da cristobalita.

O difratograma de raios X do fertilizante FERT2 produzido, indicou que este se assemelha a estrutura da kalsilita, a qual tem fórmula química  $\text{KAlSiO}_4$ . Os difratogramas dos fertilizantes 4, 5 e 7 se assemelharam ao do KCl, porém com picos menos intensos e com presença de curva típica de material amorfo.

Nos espectros de EPR da CCA e de todos os fertilizantes analisados foram observadas linhas largas centradas em  $g \sim 2,02$  e  $g \sim 4,3$  características do  $\text{Fe}^{3+}$  no domínio concentrado e diluído, respectivamente. No espectro da CCA podemos verificar a linha estreita e intensa característica do radical livre orgânico ( $g \sim 2,00$ ). Esta linha também foi observada no espectro da sílica precipitada, porém em muito baixa intensidade, indicando que o tratamento utilizado para extração e precipitação da sílica a partir da CCA removeu pequena quantidade de matéria orgânica da cinza. Os espectros de EPR dos fertilizantes 4, 5 e 7 foram semelhantes entre si e apresentaram linhas do  $\text{Fe}^{3+}$  no domínio concentrado e diluído, além de linhas características do  $\text{Mn}^{2+}$ , que pode ter sofrido redução a partir de  $\text{MnO}_2$  graças a oxidação de pequena fração do cloreto do KCl a cloro.

Os espectros de  $^{29}\text{Si}$  NMR da CCA demonstrou que este material apresenta maior proporção de grupos  $\text{Q}^4$  (85,8 %) em comparação aos grupos  $\text{Q}^3$  (12,5 %) e  $\text{Q}^2$  (1,7 %). O espectro do FERT2, indicou que este material possui maior proporção de grupos  $\text{Q}^2$  (82,2 %) e  $\text{Q}^3$  (17,8 %). Os espectros da sílica precipitada e dos FERT4, FERT5 e FERT7 foram semelhantes entre si e apresentaram maiores proporções de grupos  $\text{Q}^4$  (~50 %),

seguidos pelos grupos  $Q^3$  (~40 %) e  $Q^2$  (~10 %). A semelhança entre eles sugere que não ocorreu reação entre as matérias-primas utilizadas para a síntese dos FERT4, FERT5 e FERT7 e, por isso, esses fertilizantes podem ser formados apenas pela mistura entre elas.

As curvas de TGA e DTA da CCA mostraram pequena variação e perda de massa, visto que o material é proveniente da queima em altas temperaturas da casca do arroz. O FERT2 apresentou perda de massa de aproximadamente 20 %, devido à perda de umidade e da água de hidratação dos compostos constituintes do fertilizante. As curvas dos fertilizantes FERT4 e FERT5 apresentaram comportamento semelhante, com perda de massa devido à perda de umidade; a condensação dos grupos silanois, que produzem água, e a fusão do sal KCl, utilizado em sua produção. O mesmo padrão é observado para o FERT7, porém a perda de massa verificada foi maior e pode ser atribuída a maior perda de umidade, devido ao caráter higroscópico do  $Al(OH)_3$ , utilizado como matéria-prima deste fertilizante.

Através das imagens das micrografias da CCA, foi possível verificar a heterogeneidade das formas das partículas que compõem este material. Foi observada grande estrutura porosa, constituída majoritariamente de sílica resultante da remoção dos componentes orgânicos pela queima. As imagens geradas para o FERT2, mostram apenas que as partículas que formam este material apresentam tamanhos heterogêneos, devido a aglutinação dos grânulos. As imagens das micrografias dos fertilizantes FERT4, FERT5 e FERT7 mostraram as partículas que os formam apresentam composição heterogênea e através desta análise não foi possível comprovar se ocorreu reação entre as matérias-primas.

O estudo de liberação de Si e K para os fertilizantes FERT2, FERT4, FERT5 e FERT7, demonstrou que o FERT2 apresentou menores taxas de liberação em relação aos outros fertilizantes produzidos. Este fato, foi atribuído devido a sua estrutura se assemelhar à do mineral kalsilita, o qual retém o  $K^+$ , devido à ligação deste ao íon oxido ( $O^{2-}$ ), necessária para atender ao valor absoluto da carga do ânion. Para os fertilizantes FERT4, FERT5 e FERT7, a diminuição da velocidade de liberação do  $K^+$  em água, pode ser atribuída ao encobrimento do sal KCl pela sílica amorfa, insolúvel em meio neutro, dificultando a solubilização do sal.

Os carvões ativados produzidos a partir da CCA, apresentaram difratogramas de XRD semelhantes, com halo característico de material amorfo. Os espectros de FTIR dos carvões, apresentaram bandas de vibrações características da presença de sílica e pico intenso ao redor de  $1100\text{ cm}^{-1}$ , que pode ser atribuído ao estiramento de bandas assimétricas e simétricas de Si–O–Si–C.

Os espectros de  $^{13}C$  NMR do CAT2 apresentou baixíssimo sinal em relação ao ruído e apenas a amostra CAT1 apresentou sinal significativo, na região correspondente aos carbonos aromáticos (110 a 160 ppm).



As curvas de TGA e DTA dos carvões ativados CAT1 e CAT2 apresentaram comportamento semelhante, com perda de massa devido à perda de umidade e em decorrência da oxidação da matriz carbonosa.

Nas micrografias dos carvões foi possível verificar a natureza porosa de sua estrutura, principalmente para o CAT2. O maior volume de poros do CAT2, foi confirmado pela análise dos carvões pelo método BET. A área superficial específica, tamanho e volume de poros obtidos para o CAT2 foram mais promissores que os observados para o CAT1. Os resultados sugerem que o CAT2 deve possuir maior capacidade de adsorção em relação ao CAT1.

Um estudo detalhado dos custos do processo de utilização da CCA para a produção dos fertilizantes e carvões ativados em escala industrial deve ser feito, a fim de melhor avaliar a rentabilidade do aproveitamento deste resíduo. Porém, visto que a CCA pode representar passivo ambiental, o seu aproveitamento parece uma alternativa bastante atrativa, podendo vir a constituir fator de lucro e geração de emprego.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABIAP - ASSOCIAÇÃO DE ARROZ PARBOILIZADO DO BRASIL. Disponível em: <<http://www.abiap.com.br/ArrozProcesso.php>>
- ABIB – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE INDÚSTRIAS DA BIOMASSA. **Inventário residual Brasil**. 2011. Disponível em: <<http://pt.calameo.com/accounts/200968>>.
- AHMADPOUR, A. & DO, D.D. The preparation of activated carbon from macadamia nutshell by chemical activation. **Carbon**, v.35, issue 12, p.1723-1732, 1997.
- AIROLDI, C.; FARIAS, R.F. O uso de sílica gel organofuncionalizada como agente sequestrante para metais. **Química Nova**, São Paulo, v. 23, n. 4, 2000. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-40422000000400012&lng=en&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422000000400012&lng=en&nrm=iso)>.
- AJIWE, V. I. E.; OKEKE, C. A.; AKIGWE, F. C.; A preliminary study of manufacture of cement from rice husk ash. **Bioresource Technology**, v.73, p.37-39, 2000.
- AMATO, G.W. & ELIAS, M.C. **A Parboilização do Arroz**. Porto Alegre: Ricardo Lenz, 2005.160p.
- AMATO, G.W.; CARVALHO, J.L.V.; SILVEIRA FILHO, S. **Arroz Parboilizado: Tecnologia Limpa, Produto Nobre**. Porto Alegre: Ricardo Lenz, 2002, 240p.
- AMICK, J. A. Purification of rice hulls as a source of solar grade silicon for solar cells. **Journal Electrochemistry Society**. Solid State Science and Technology, v. 129, n. 4, p.864-866, 1982.
- AN, D.; GUO, Y.; ZOU, B. ZHU, Y. WANG, Z. A study on the consecutive preparation of silica powders and active carbon from rice husk ash. **Biomass & Bioenergy**, v.35, p.1227-1234, 2011.
- AOAC – Association of Official Analytical Chemists. **Official Methods of Analysis**, 15<sup>th</sup> ed., Visrginia – USA, 1990.
- ARMESTO, L; BEHILLO, A.; VEIJONEN, K.; CABANILLAS, A.; OTERO, J. Combustion behavior of rice husk in a bubbling fluidized bed. **Biomass and Bioenergy**, v.23, Issue 3, p.171-179, 2002.
- ASAVAPISIT, S.; RUENGRIT, N. The role of RHA-blended cement in stabilizing metal-containing wastes. **Cement and Concrete Composites**, v.27, 782-787. 2005.



- ASHORI, A. Wood-plastic composites as promising green-composites for automotive industries. Department of Chemical Industries, **Iranian Research Organization for Science and Technology** (IROST), P.O. Tehran, Iran, 2007.
- BALAN, E., ALLARD, T., BOIZOT, B., MORIN, G. AND MULLER, J.-P. Concentration of paramagnetic structural Fe(+III) in natural kaolinites. **Clays and Clay Minerals**, v.48, p.439-445, 2000.
- BALASTRA, M.L.F.; PEREZ, C.M.; JULIANO, B.O. & VILLREAL, P. Effects of silica level on some properties of *Oriza sativa* straw and hult. **Canadian Journal of Botany**, v.67, p.2356-63, 1989.
- BANSAL, R.C.; DONNET, J.B.; STOECKLI, F. **Active carbon**. New York: Marcel Decker, 482p., 1988.
- BARBER, S.A. **Soil nutrient bioavailability: A mechanistic approach**. 2.ed. New York, John Wiley, 1995. 414p.
- BARRETT, W.T., WALLACE, W.E. **Journal American Chemical Society**, v.76, 366, 1954.
- BASHA, E.A., HASHIM, R., MAHMUD, H.B. AND MUNTOHAR, A.S. Stabilization of residual soil with rice husk ash and cement Stabilization of residual soil with rice husk ash and cement. **Construction and Building Materials**, v.19, p.448-453, 2005.
- BEGON, M.; TOWNSEND, C.R.; HARPER, J.L. **Ecology: from individuals to ecosystems**. Wiley- Blackwell Publishing, 4<sup>th</sup> edition, 2006, 752p.
- BELANGER, R.; BOWEN, P.; EHRET, D.; MENZIES, J. Soluble silicon: its role in crop and disease management of greenhouse crops. **Plant Disease**, v.79, p. 329-336, 1995.
- BERGER, R., KLIAVA, J., YAHIAOUI, E., BISSEY, J.C., ZINSOU, P.K., BÉZIADE, P. Diluted and non-diluted ferric ions in borate glassss studied by electron paramagnetic resonance. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.180, p.151-163, 1995.
- BOATENG, A.A.; SKEETE, D.A. Incineration of rice hull for use as a cementitious material: the Guyana experience. **Cement and Concrete Research**, vol.20, p.795-802, 1990.
- BRASIL. Casa Civil - Subchefia para Assuntos Jurídicos. Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010, Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília - DF, 2010. Disponível em: <[http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/\\_ato2007-2010/2010/lei/l12305.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/l12305.htm)>.

BRASIL. Decreto Lei nº 4954, de 14 de janeiro de 2004. Aprova o regulamento da lei nº 6894 de 16 de janeiro de 1980, que dispõe sobre a inspeção e fiscalização da produção e do comércio de fertilizantes, corretivos, inoculantes ou biofertilizantes destinados à agricultura, e dá outras providências. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília - DF, 2004. Disponível em: <[http://www.agricultura.pr.gov.br/arquivos/File/PDF/decreto\\_4954.pdf](http://www.agricultura.pr.gov.br/arquivos/File/PDF/decreto_4954.pdf)>.

BRASIL. Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento - Assessoria de Gestão Estratégica. **Projeções do Agronegócio: Brasil 2010/11 a 2020/21**. Brasília, 2011. Disponível em: <[http://www.agricultura.gov.br/arq\\_editor/file/Ministerio/gestao/projecao/PROJECOES%20DO%20AGRONEGOCIO%202010-11%20a%202020-21%20%202\\_0.pdf](http://www.agricultura.gov.br/arq_editor/file/Ministerio/gestao/projecao/PROJECOES%20DO%20AGRONEGOCIO%202010-11%20a%202020-21%20%202_0.pdf)>.

BRASIL. Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. Instrução normativa nº 6, de 16 de fevereiro de 2009, que aprovar o regulamento técnico do arroz. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília - DF, 2009. Disponível em: <<http://sistemasweb.agricultura.gov.br/sislegis/action/detalhaAto.do?method=consultarLegislacaoFederal>>

BRONZEOAK LTD. **Report of the rice husk ash market study**. DTI, London, p. 62, 2003.

CARDONA, B.T.; FUENTE, I.G. Obtencion de fases del cement utilizando desechos agricolas e industrials. **Ciencia UANL**, v. 5, p. 190-196, 2002.

CASTELLANO, M.; TURTURRO, A.; RIANI, P.; MONTANARI, T.; FINOCCHIO, E.; RAMIS, G.; BUSCA.; Bulk and surface properties of commercial kaolins. **Applied Clay Science**, v.48, p.446-454, 2010.

CHANDRASEKAR, S.; SATYANARAYANA, K.G.; PRAMADA, P.M.; RAGHAVAN, P.; GUPTA, T.N. Processing, properties and applications of reactive silica from rice husk- an overview. **Journal of Materials Science**, v.38, p.3159-3168, 2003.

COLTHUP, N.B.; DALY, L.H.; WIBERLEY, S.E. **Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy**. 3rd ed., Boston, MA: Academic Press, 1990.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO – CONAB. **Acompanhamento da safra brasileira : grãos**, nono levantamento. Junho 2013, Brasília : Conab, 31p., 2013.

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução nº. 1 de 23 de janeiro de 1986**. Dispõe sobre critérios básicos e diretrizes gerais para a avaliação de

- impacto ambiental. Brasília: MMA, 23jan. 1986. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res86/res0186.html>>.
- COOK, D.J. Rice Husk Ash. **Concrete Technology and Design**, v.3, Surrey University Press, London, p.171-196, 1986.
- DASS,A. Pozzolanicity of rice husk ash. In: **CIB Congress. 9<sup>th</sup>. To build and take care of what we have built with limited resources – Building Materials and Components**. Stockolm, CIB 83, v.4, p.85-96, 1983.
- DAYANADAM, P.; KAUFMAN, P.B.; FRANKLIN, C.L. Detection of silica in plants. **American Journal of Botany**, Columbus, v. 70, p.1079-1084, 1983.
- DE RESENDE, E.I.P.; MANGRICH, A.S.; MANGONI, A.P.; SCARPELLINI, M.; CASELLATO, A.; FERNÁNDEZ, T.L. Estudo espectroscópico de composto obtido da reação no estado sólido entre um complexo mononuclear de vanádio (IV) e caulinita. **Química Nova**, v. 35, p. 257-261, 2012.
- DECHEN, A.R. & NACHTIGALL, G.R. Elementos essenciais e benéficos às plantas superiores. In: FERNANDES, M.S. (Ed.) **Nutrição Mineral de Plantas**. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo – SBCS, Viçosa, MG, p.01-05, 2006.
- DELLA, V.P.; KÜHN I.; HOTZA D. Caracterização de cinza de casca de arroz para uso como matéria-prima na fabricação de refratários de sílica. **Química Nova**, v. 24, p.778-782, 2001.
- DERMIBAS, E.; KOBAYASHI, M.; SULAK, M.T. Adsorption kinetics of a basic dye from aqueous solutions onto apricot stone activated carbon. **Bioresource Technology**, v.99, p. 5368-5373, 2008.
- DIAZ-TERAN, J.; NEVSKAIA, D.M.; FIERRO, J.L.G.; PEZ-PEINADO, A.J., JEREZ, A. Study of chemical activation process of a lignocellulosic material with KOH by XPS and XRD. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.60, p.173-181, 2003.
- DINGLEY, D.J.; BABA-KISHI, K.Z.; RANDLE, V. **Atlas of Backscattering Kikuchi Diffraction Patterns**. Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia. 135p, 1995.
- EL-HENDAWI, A.A.; ALEXANDER, A.J.; ANDREWS, R.J.; FORREST, G., Effects of activation schemes on porous, surface and thermal properties of activated carbons

- prepared from cotton stalks, **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.82, p.272-278, 2008.
- ELIASSON, A.C. **Carbohydrates in food**. New York: Marcel Dekker, 1996. 664p.
- EL-SHEIKH, A.H.; NEWMAN, A.P.; AL-DAFFAEE, H. K.; PHULL, S.; CRESSWELL, N., Characterization of activated carbon prepared from a single cultivar of Jordanian olive stones by chemical and physicochemical techniques. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.71, p.151-164, 2004.
- ENGELHARDT, G.; MICHEL, D. **High-Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites**. Editora John & Sons, 1988. 485p.
- EPSTEIN, E. Silicon in plants: Facts vs. concepts. ELSEVIER. **Silicon in Agriculture**, p.1-15, 2001.
- EPSTEIN, E. Silicon. **Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology**, v. 50, p. 641-664, 1999.
- EPSTEIN, E. The anomaly of silicon in plant biology. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, USA, v.91, p.11-17, 1994.
- FANCIO, E. **Aplicação do método Rietveld para análise quantitativa de fases dos polimorfos da zircônia por difração de raios X**. Dissertação apresentada para obtenção do grau de Mestre em Ciências. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. Autarquia Associada à Universidade de São Paulo. São Paulo, 1999.
- FEPAM - Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luís Roessler/ RS. Diretriz técnica nº 002/2011, que dispõe sobre a Gestão de resíduos caracterizados como casca de arroz e cinzas resultantes do processo de queima da casca. Disponível em: <[http://www.fepam.rs.gov.br/central/diretrizes/Diret\\_Tec\\_02\\_2011.pdf](http://www.fepam.rs.gov.br/central/diretrizes/Diret_Tec_02_2011.pdf)>
- FERNANDES, A.A. **Síntese de zeolitas e wolastonita a partir da cinza da casca do arroz**. Tese apresentada para obtenção do grau de doutor em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear-Materiais. 108p, USP, 2006.
- FERREIRA, P.V. **Estatística experimental aplicada a agronomia**. 422p. EDUFAL, Maceió, 2000.
- FONSECA, M.R.G. **Isolantes térmicos fabricados a partir de cinza de casca de arroz: obtenção, caracterização de propriedades e sua relação com a microestrutura**.

Tese apresentada para obtenção do grau de doutor em Engenharia de Minas, Metalurgia e de Materiais. UFRGS, 1999.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS – FAO Rice Market Monitor, January 2013. Volume XVI – Issue nº1. **FAO**, 2013. Disponível em: <[http://www.fao.org/fileadmin/templates/est/COMM\\_MARKETS\\_MONITORING/Rice/Documents/RMM\\_Jan13.pdf](http://www.fao.org/fileadmin/templates/est/COMM_MARKETS_MONITORING/Rice/Documents/RMM_Jan13.pdf)>

FRUTUOSO, A.; SILVA, M. Poluentes orgânicos persistentes. **AEP-Ambiente**, n. 50, 2001.

FUAD, M. Y. A.; ISMAIL, Z.; MANSOR, M. S.; ISHAK, M. Z.; OMAR, M. K. Mechanical Properties of Rice Husk Ash - Polypropylene Composites. **Polymer Journal**, v.27, p.1002-1015, 1995.

FUBINI, B. Health effect of silica. **The surface properties of silicas**. Legrand J.P. ed., chap 5, pp 415-464, J. Wiley and Sons, Chichester, 1998.

FUKAMACHI, C.R.B.; WYPYCH, F.; MANGRICH, A.S. Use of Fe<sup>3+</sup> ion probe to study the stability of urea-intercalated kaolinite by electron paramagnetic resonance. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 313, n. 2, p. 537-541, 2007.

GATTA, G.D.; ANGEL, R.J.; ZHAO, J.; ALVARO, M.; ROTIROTI, N.; CARPENTER, M.A. Phase stability, elastic behavior, and pressure-induced structural evolution of kalsilite: A ceramic material and high-T/high-P mineral. **American Mineralogist**, v. 96, nº0809, p.1363-1372, 2011.

GAVA, G.P. **Estudo comparativo de diferentes metodologias para avaliação de atividade pozolânica**. Dissertação apresentada para obtenção do grau de mestre em Engenharia. 119p. UFSC, 1999.

GIRGIS, B. S.; EL-HENDAWY, A. A. Porosity development in activated carbons obtained from date pits under chemical activation with phosphoric acid. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.52, p.105-117, 2002.

GREENLAD, D.J.; MOTT, C.J.B. Surface of soil particles. In: GREENLAND, D.J.; HAYES, M.H.B. (Ed.). **The chemistry of soil constituents**. London, John & Willey, p.321-353, 1978.

GREGORKIEWITZ, M.; LI, Y.; WHITE, T.J.; WITHERS, R.L.; SOBRADOS, I. **The Canadian Mineralogist**. December, v. 46 no. 6 p. 1511-1526, 2008.

- GUO, Y.; ROCKSTRAW, D. A., Activated carbons prepared from rice hull by one-step phosphoric acid activation. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.100, p.12-19, 2007.
- GUO, Y.; ROCKSTRAW, D. A., Physical and chemical properties of carbons synthesized from xylan, cellulose, and Kraft lignin by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activation, **Carbon**, v.44, p. 1464-1475, 2006.
- HAXO, H. E.; MEHTA, P. K. Ground Rice-Hull Ash as a Filler for Rubber. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 48, No. 2, pp. 271-288, 1975.
- HEINEMANN, R. J. B.; BEHRENS, J. H.; LANFER-MARQUEZ, U. M. A study on the acceptability and consumer attitude towards parboiled rice. **International Journal of Food Science and Technology**, Oxford, v. 41, n. 6, p. 627-634, 2006.
- HIDALGO, C.; ETCHEVERS, J.D.; MARTÍNEZ-RICHA, A.; YEE-MADEIRA, H.; CALDERON, H.A.; VERA-GRAZIANO, R.; MATUS, F. Mineralogical characterization of the fine fraction (< 2 µm) of degraded volcanic soils and *tepetates* in Mexico. **Applied Clay Science**, v. 49, p. 348-358, 2010.
- HOUSTON, D. F. Rice: chemistry and technology. **American Association of Cereal Chemists**, St. Paul, p. 301-352, 1972.
- HU, Z.; VANSANT, E.F. Syntesis and characterization of a controlled micropore size carbonaceous adsorbent produced from walnut shell. **Microporous Materials**, v.3, p.603-612, 1995.
- HWANG, C.L & CHANDRA, S. The Use of Rice Husk Ash in Concrete, in: **Waste Materials Used in Concrete Manufacturing**. Edited: Chandra, S., Noyes Publications, USA, p. 198, 1997.
- INTERNATIONAL FERTILIZER INDUSTRY ASSOCIATION – IFA. **IFADData**, 2013. Disponível em: < <http://www.fertilizer.org/ifa/ifadata/search>>
- IPEA – Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada. **Diagnóstico dos Resíduos Orgânicos do Setor Agrossilvopastoril e Agroindústrias Associadas: Relatório de Pesquisa**, Brasília, 2012. Disponível em: <[http://www.ipea.gov.br/agencia/images/stories/PDFs/relatoriopesquisa/120917\\_relatorio\\_residuos\\_organicos.pdf](http://www.ipea.gov.br/agencia/images/stories/PDFs/relatoriopesquisa/120917_relatorio_residuos_organicos.pdf)>

- ISHAK, Z.A.M & BAKAR, A.A. An investigation on the potential of rice husk ash as fillers for epoxidized natural-rubber (ENR). **European Polymer Journal**, v.31(3), pp. 259-269, 1995.
- ISMAIL, M.S.; WALIUDDIN, A.M. Effect of rice husk ash on high strength concrete. **Construction and Building Materials**, v.10 (7), p.521-526, 1996.
- JAMES, J.; RAO, M. S. Silica from rice husk through thermal decomposition. **Thermochemica Acta**, v.97, p.329-336, 1985.
- JIANG, A.; NADEAU, G.; ZAGHIB, K.; KINOHITA K. Thermal analysis of the oxidation of natural graphite-effect of particle size. **Thermochimica Acta**, v. 351, p. 85-93, 2000.
- JIANG, M. Q.; WANG, Q. P.; JIN, XX. Y.; CHEN, Z. L. Removal of Pb(II) from aqueous solution using modified and unmodified kaolinite clay. **Journal of Hazardous Materials**, v.170, p.332-339, 2009.
- JIN, S.; WANG, Y.; HE, J.; YANG, Y.; YU, X.; YUE, G. Preparation and properties of a degradable interpenetrating polymer networks based on starch with water retention, amelioration of soil, and slow release of nitrogen and phosphorus fertilizer. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 128 (1), p.407-415, 2013.
- JONES, L.H.P.; HANDRECK, K.A. Silica in soils, plants, and animals. **Advances in Agronomy**, v.19, p.107-149, 1967.
- KALAPATHY, U.; PROCTOR, A.; SHULTZ, J. An improved method for production of silica from rice hull ash. **Bioresource Technology**, v.85, p.285–289, 2002.
- KAPUR, P.C. Production of reactive bio-silica from the combustion of rice husk in a tube-in-basket (tib) burner. **Powder Technology**, Netherlands, v. 44, p.63-67, 1985.
- KEATING, C.S.; McCLURE, B.A.; RACK, J.J.; RUBTSOV, I.V. Sulfoxide stretching mode as a structural reporter via dual-frequency two-dimensional infrared spectroscopy. **The Journal of Chemical Physics**. v.133, 144513, 2010.
- KLEIN, C.; DUTROW, B. **Manual de Ciência dos Minerais**. 23<sup>a</sup>. Ed., Porto Alegre : Bookman, 706p. 2012.
- KNICKER, H.; DE LA ROSA, J.M.; MARTÍN, M.L.; BARRAGAN, R.C.; LIEBNER, F. Biochemical stability of organic matter in soils amended with organic slow N-release fertilizer derived from charred plant residues and ammonoxidized lignin. **EGU General Assembly 2013**, Vienna, Austria, 2013.

- KÖGEL-KNABER, I.  $^{13}\text{C}$  and  $^{15}\text{N}$  spectroscopy as a tool in soil organic matter studies. **Geoderma**, v.80, p.243-270, 1997.
- KOSORUKOV, A., NADEL, L., Russ. **J. Inorg. Chem.** (Engl. Transl.), **30**, 961, 1985.
- KUZNETSOV, V.G.; MAKSIMOVA, S.I. MOROZOV, A.I. **Zhurnal Strukturnoi Khimii**, v.14, p. 483, 1973.
- LAUFENBERG, G.; KUNZ, B.; NYSTROEM, M. Transformation of vegetable waste into value added products: (a) the upgrading concept; (b) practical implementations. **Bioresource Technology**, Essex, v.87, p.167-198, 2003.
- LI, Z.; ZHANG, Y.; LI, Y. Zeolite as slow release fertilizer on spinach yields and quality in a greenhouse test. **Journal of Plant Nutrition**, v. 36 (10), 2013.
- LILLO-RÓDENAS, M. A.; CAZORLA-AMORÓS, D.; LINARES-SOLANO, A. Understanding chemical reactions between carbons and NaOH and KOH. An insight into the chemical activation mechanism. **Carbon**, v.41, p.267-275, 2003.
- LIMA FILHO, O.F.; LIMA, M.T.G. & TSAI, S.M. O silício na agricultura. 1999. p.1-7 (Encarte Técnico - Informe Agrônômico, 87).
- LINDSAY, W.L. **Chemical equilibria in soils**. John Wiley & Sons, New York, USA, 449 p, 1979.
- LIU, S.; LIU, N.; LI, J. Silicosis caused by rice husk ashes. **Journal of Occupational Health**, v.38, p.57-62, 1996.
- LIU, Y.; GUO, Y.; GAO, W.; WANG, Z.; MA, Y.; WANG, Z. Simultaneous preparation of silica and activated carbon from rice husk ash. **Journal of Cleaner Production**, v. 32, p. 204-209, 2012.
- LOGINOV, A.Y., VISHNESKAYA, M.V., VOSKOBOYNIKOV, T.V., KOSOLAPOVA, A.P., IKONNIKOV, I.A. Formation of different states of Fe in ferrisilicates. *Russian Journal of Physical Chemistry* 65, 1332–1337, 1991.
- LOPES-ASSAD, M.L.; ROSA, M.M.; ERLER, G.; CECCATO-ANTONINI, S.R. Solubilização de pó-de-rocha por *Aspergillus niger*, **Espaço & Geografia**, v.9, n.1, 1-17, 2006.
- MA, J.F., TAKAHASHI, E. **Soil, Fertilizer, and Plant Silicon Research in Japan**. Amsterdam: Elsevier Science, 2002.



- MA, X.; ZHOU, B.; GAO, W. ; QU, Y. ; WANG, L.; WANG, Z.; ZHU, Y. A recycle method for production of pure silica from rice hull ash. **Powder Technology**, v.217, p. 497-501, 2012.
- MALHEIROS, S.M.P.; PAULA JÚNIOR, D.R. Utilização de resíduos agroindustriais no processo de compostagem. In: **Anais do Congresso Brasileiro de Ciência do Solo**, 26, 1997. Rio de Janeiro. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1997.
- MANGRICH, A.S.; TESSARO, LC; DOS ANJOS, A.; WYPYCH, F.; SOARES, J.F. A slow-release K<sup>+</sup> fertilizer from residues of the Brazilian oil-shape industry: synthesis of kalsilite-type structures. **Environmental Geology**, v.40, p.1030–1036, 2001.
- MANOCHA, S. Porous Carbons. **Sadhana**, v. 28, Parts 1 & 2, p. 335-348, 2003.
- MANSARAY, K.G. & GHALY, A.E. Thermal Degradation of rice husks in nitrogen atmosphere. **Bioresource Technology**, v.65, p.13-20, 1998.
- MARSCHNER, H. **Mineral nutrition in higher plants**. London: Academic Press, 889p.,1995.
- MARSH, H.; YAN, D. S. Formation of active carbons from cokes using potassium hydroxide. **Carbon**, v. 22, p. 603-611, 1984.
- MARTIN, K., MCCARTHY, G. **ICDD Grant-in-Aid**. North Dakota State University, Fargo, North Dakota, USA, 1991.
- MARTÍNEZ, M. L.; TORRES, M.M.; GUZMÁN, C.A.; MAESTRI, D.M. Preparation and characteristics of activated carbon from olive stones and walnut shells. **Industrial Crops and Products**, v.23, p.23-28, 2006.
- MATHA, P.K.; PITT, N.A. A new process of rice husk utilization. In:**International Conference on the Utilization of Rice By-Products**. Valencia, Spain, 1974. Proceedings, Valencia: IATA, p.45-58, 1976.
- MATICHENKOV, V.V & CALVERT, D.V. Silicon as a beneficial element for sugarcane. **Journal American Society of Sugarcane Technologists**, Vol. 22, p. 21-30, 2002.
- MATICHENKOV, V.V., AMMOSOVA, Y.M. Effect of amorphous silica on soil properties of sod-podzolic soil. **Eurasian Soil Science**, v.28, p. 87-99, 1996.
- MCBRIDE, M.B. **Environmental chemistry of soils**. Oxford University Press, New York, 1994

- MCCLEAN, E.D.; WATSON, M.E. Soil measurement of plant available potassium. In: Munson R.D. **et al.** (Ed.) **Potassium in Agriculture**. Madison: American Society of Agronomy, p. 277-308, 1985.
- McKEAGUE, J.A.; CLINE, M.G. Silica in soils. II. The adsorption of monosilicic acid by soil and by other substances. **Canadian Journal of Soil Science**., v. 43, n. 1, p. 83-95, 1963.
- MELO, G.W.; MEURER, E.; KÄMPF, N. Formas de potássio e mineralogia de dois solos após cultivos intensivos. In: Reunião Sul-brasileira de Ciência do Solo “Manejo Sustentável do Solo”, 2., **Anais**, SBCS/NRS, Porto Alegre, 1998.
- MEURER, E. J.; ANGHINONI, I. Disponibilidade de potássio e sua relação com parâmetros de solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 17, n. 2, p. 375-382, 1993.
- MEURER, E.J. Potássio. In: FERNANDES, M.S. (Ed.) **Nutrição Mineral de Plantas**. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo – SBCS, Viçosa, MG, p.281-298, 2006.
- MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE (MMA). **Agricultura Sustentável**. Brasília: MMA, 2000, 57p.
- MOLINA-SABIO, M. & RODRÍGUEZ-REINOSO, F. Role of chemical activation in the development of carbon porosity. **Colloids and Surface A**, v.241, p.15-25, 2004.
- NACHTIGALL, G.R.; VAHL, L.C. Capacidade de suprimento de potássio dos solos da Região Sul do Rio Grande do Sul. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 15, p.37-42, 1991.
- NAITO, A. **Low-cost technology for controlling soybean insect pests in Indonesia**. Tapei City, Republic of China on Taiwan : Food & Fertilizer Technology Center, 14p., 1999.
- NAKATA, Y.; SUZUKI, M. Preparation and properties of SiO<sub>2</sub> from rice hulls. **Journal of the Ceramic Society of Japan International Edition**, v. 97, n. 8, p.830-836, 1989.
- NASCIMENTO, M. & LAPIDO-LOUREIRO, F.E. **Fertilizantes e sustentabilidade: o potássio na agricultura brasileira, fontes e rotas alternativas**. Rio de Janeiro:CETEM/MCT, Série Estudos e Documentos, v.61, 66p., 2004.
- OKUDA, A; TAKAHASHI, E; The role of silicon. In: **The mineral nutrition of the rice plant**. Baltimore: Johns Hopkins, p.126-146, 1965.

- OLENDZKI, R.N. **Caracterização das interações de substâncias húmicas com a matéria inorgânica em solos de cultivo de arroz irrigado: Contribuição à aquisição de dados essenciais para avaliação global do sequestro de carbono no solo.** Tese apresentada para obtenção do grau de doutor em Química. 153p. UFPR, 2006.
- OLIVEIRA, L. A. & CASTRO, N. M. Ocorrência de Sílica nas Folhas de *Curatella americana* L. e de *Davilla elliptica* St. Hil. **Revista Horizonte Científico**, 2002.
- PAULING, L. The principles determining the structure of complex ionic crystals. **Journal of the American Chemical Society**, v. 51, p.1010-26, 1929.
- PHILIPPO, S.; NAUD, J.; VERKAEREN, J. Geochemical evaluation of the Lueshe niobium deposit (Zaire) by Rietveld quantitative X-ray diffraction. **Applied Geochemistry**, v.12 (2), p.175-180, 1997.
- PLUTH, J.J.; SMITH, J.V.; FABER, J. **Journal of Applied Physics**, v.57, p.1045, 1985.
- POSTEK, M.T. The occurrence of silica in the leaves of *Magnolia grandiflora* L. **Botanical Gazette**, v.142. p. 124-134, 1981.
- PRADO, A.G.S. Química verde, os desafios da química do novo milênio. **Química Nova**, v. 26 (5), p.738-744, 2003.
- PRASAD, R.; PANDEY, M. Rice husk ash as a renewable source for the production of value added silica gel and its application: an overview. **Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis**, v. 7, Issue 1, p.1-25, 2012.
- PRASAD, R.; POWER, J.F. **Soil fertility management for sustainable agriculture**. New York, Lewis Publishers, 356p., 1997.
- PRASAD, S.R.; BAGALI, P.G.; SHAILAJA, H.; SHASHIDHAR, H.E.; HITTALMANI, S. Molecular mapping of quantitative trait loci associated with seedling tolerance to salt stress in rice (*Oryza sativa* L.).**Current Science**, v.78(2), p.162-164, 2000.
- PRIOR, D.J.; BOYLE, A.P.; BRENNER, F.; CHEADLE, M.C.; DAY, A.; LOPEZ G.; POTTS, G.J.; REDDY, S.; SPIESS, R.; TIMMS, N.; TRIMBY, P.; WHEELER, J.; ZETTERSTROM, L. The application of electron backscatter diffraction and orientation contrast imaging in the SEM to textural problems in rocks. **American Mineralogist**, v.84, p.1741-1759, 1999.
- RAIJ, B.van. **Fertilidade do solo e adubação**. Piracicaba, Ceres, 1991. 343p.

- RAMBO, M.K.D. **Aproveitamento da casca de arroz para produção de xilitol e sílica xerogel**. Dissertação apresentada para obtenção do grau de mestre em Química . 117p. UFSM, 2009.
- RANDLE, V. **Microtexture determination and its applications**. The Institute of Materials, London. 174 p, 1992.
- REAL, C.; ALCALA, M.; CRIADO, J.; Preparation of silica from rice husks. **Journal of American Ceramic Society**, v.79, p.2012-2016, 1996.
- REJMAK, P.; DOLATO, J.S.; STOTT, M.J.; AYUELA, A.  $^{29}\text{Si}$  NMR in Cement: A Theoretical Study on Calcium Silicate Hydrates. *Journal of Physical Chemistry C*, v.116 (17), p.9755–9761, 2012.
- RÍOS, C.A.; WILLIAMS, C.D.; FULLEN, M.A. Nucleation and growth history of zeolite LTA synthesized from kaolinite by two different methods. **Applied Clay Science**, v.42, p. 446-454, 2009.
- RODRIGUES, A. F. S. Mineração para o agronegócio. *In*: RODRIGUES, A. F. S. (Coord.). **Economia mineral do Brasil**. Brasília: DNPM, 2010. p. 532-595, Cap. 7.
- ROSOLEM, C.A.; SANTOS, F.P.; FOLONI, J.S.S.; CALONEGO, J.C. Potássio no solo em consequência da adubação sobre a palha de milho e chuva simulada. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.41, p.1033-1040, 2006.
- SAHA, J.C.; DIKSIT, K.; BANDYOPADHYAY, M. Comparative studies for selection of technologies for arsenic removal from drinking water. **BUET-UNU International Workshop on Technologies for Arsenic Removal from Drinking Water**, Bangladesh. UNDP Sustainable Development Networking Program, Technical Session II, May 5<sup>th</sup>, 2001.
- SÁNCHEZ, L. H. **Avaliação de impacto ambiental**: conceito e métodos. São Paulo: Oficina de Textos, 2006.
- SAVANT, N.K.; KORNDÖRFER G.H.; SNYDER, G.H.; DATNOFF, L.E. Silicon Nutrition and Sugarcane Production: A review. **Journal of Plant Nutrition**. v.12, n.22, p.1853-190, 1999.
- SAVANT, N.K.; SYNDER, G.H.; DATNOFF, L.E. Silicon management and sustainable rice production. **Advances in Agronomy**, v.58, p.151-199, 1997.

- SCHERER, H.W.; MENGEL, K. **Ullmann's Agrochemicals Fertilizers**, v.3. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, KGaA, Weinheim (Capítulo 2), 2007.
- SEAE – Secretaria de Acompanhamento Econômico. Ministério da Fazenda. **Panorama do mercado de fertilizantes – Maio/2011**. Disponível em: <[http://www.seae.fazenda.gov.br/central\\_documentos/panoramas-setoriais/?searchterm=panoramas](http://www.seae.fazenda.gov.br/central_documentos/panoramas-setoriais/?searchterm=panoramas)>
- SILVA, F. A. M. S.; VIDAL, T. C. M.; SILVA, R. B. **Compostagem de resíduos das agroindústrias da banana e pupunha no Vale do Ribeira – SP**. Vitória: [s.n.], 2009. Disponível em: <[www.fundagres.org.br/biossolido/images/COMPOSTAGEM/05.pdf](http://www.fundagres.org.br/biossolido/images/COMPOSTAGEM/05.pdf)>.
- SILVERSTEIN, R.; WEBSTER, F.; KIEMLE, D. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. 4th Edn., John Wiley and Sons, 510p., UK, 2005.
- SNYDER, G. H., D. B. JONES, AND G. J. GASCHO. Silicon fertilization of rice on Everglades Histosols. **Soil Science Society of America Journal**. 50:1259-1263, 1986.
- SOLEIMANI, M.; KAGHAZCHI, T., Adsorption of gold ions from industrial waste water using activated carbon derived from hard shell of apricot stones – An agricultural waste. **Bioresource technology**, v.99, p.5374-5383, 2008.
- SPADOTTO, C.; RIBEIRO, W. **Gestão de resíduos na agricultura e agroindústria**. São Paulo: FEFAP, 2006.
- SPARKS, D.L.; HUANG, P.M. Physical chemistry of soil potassium. in: Munson R.D. *et al.* (Ed.) **Potassium in Agriculture**. American Society of Agronomy, Madison, p.201-275, 1985.
- SPOSITO, G. **The chemistry of soils**. 2ed. Oxford University Press, New York, 342p., 2008.
- SRIDHAR, B.S., & MANOHAR, B. Hydration kinetics and Energy Analysis of parboiling Indica Paddy. **Biosystems Engineering**, 85 (2), 173-183, 2003.
- SRIVASTAVA, V.C.; MALL, I.D.; MISHRA, I.M., Adsorption of toxic metal ions onto activated carbon. Study of sorption behaviour through characterization and kinetics, **Chemical Engineering and Processing**, v.47, p.1269-1280, 2008.
- STROEVEN, P.; BUI, D.D; SABUNI, E. Ash of vegetable waste used for economic production of low to high strength hydraulic binders. **Fuel Journal**, v.78, p.153–159, 1999.

- SUBBARAO, C.V.; KARTHEEK, G.; SIRISHA, D. Slow release of potash fertilizer through polymer coating. **International Journal of Applied Science and Engineering**, v.11 (1), p.25-30, 2013.
- TAIZ, L.; ZEIGER, E. **Plant Physiology**. Ed. Sinauer Associates, 782 p, 2010.
- TAKAHASHI, E. Uptake mode and physiological functions of silica. In: MATSUO, T.; KUMAZAWA, K.; ISHII, R.; et al. (ed.). **Science of the rice plant: physiology**. Tokyo: Food and Agriculture Policy Research Center, cap.5, p.420-433, 1995.
- UMEDA, J.; KONDOH, K. High-purification of amorphous silica originated from rice husks by combination of polysaccharide hydrolysis and metallic impurities removal. **Ind. Crops Prod.**, 32: 539-544, 2010.
- URBANO AGROINDUSTRIAL LTDA. **A cadeia de beneficiamento do arroz**. Disponível em: <<http://www.urbano.com.br/arroz.html>>
- WEDEPOHL, K.H. The composition of the continental crust. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v.59, 1217-1232, 1995.
- YALÇIN, N.; SEVINÇ, V. Studies of the surface area and porosity of activated carbons prepared from rice husks. **Carbon**, v.38, p.1943-1945, 2000.
- YAMASHITA, Y.; OUCHI, K. Influence of alkali the carbonization process-II: Carbonization of various coals and asphalt with NaOH. **Carbon**, v. 20, p. 47-53, 1982.
- ZHANG, M. H.; LASTRA, R.; MALHOTRA, V. M. Rice-husk ash paste and concrete: Some aspects of hydration and the microstructure of the interfacial zone between the aggregate and paste. *Cement and Concrete Research*, v.26, p.963-977, 1996.

## ANEXO 1

### Tabelas

**Tabela 1. 1.** Quantificação da sílica precipitada e rendimento de extração a partir da CCA, obtidos em diferentes tempos de reação e concentrações de solução de KOH.

Identificação da amostra	Concentração (mol L <sup>-1</sup> )	Tempo (h)	Peso (g)			Média (g)	Desvio Padrão	Rendimento de extração (%)
			R1	R2	R3			
M1H1	1M	1h	0.598	0.696	0.660	0.651	0.050	20.026
M2H1	2M	1h	0.854	0.801	0.755	0.804	0.049	24.709
M4H1	4M	1h	1.588	1.536	1.560	1.561	0.026	48.003
M6H1	6M	1h	1.987	2.107	1.988	2.027	0.069	62.344
M8H1	8M	1h	2.070	2.124	1.979	2.058	0.073	63.282
M10H1	10M	1h	2.048	2.131	2.018	2.066	0.058	63.521
M1H2	1M	2h	0.749	0.746	0.702	0.732	0.026	22.525
M2H2	2M	2h	1.231	1.850	1.422	1.501	0.317	46.158
M4H2	4M	2h	1.818	1.921	1.738	1.825	0.092	56.135
M6H2	6M	2h	2.374	2.037	1.974	2.128	0.215	65.451
M8H2	8M	2h	2.365	2.135	2.028	2.176	0.172	66.921
M10H2	10M	2h	2.498	2.073	1.996	2.189	0.270	67.313
M1H4	1M	4h	0.945	0.868	0.927	0.913	0.041	28.084
M2H4	2M	4h	1.435	1.066	1.039	1.180	0.221	36.282
M4H4	4M	4h	1.814	1.715	1.946	1.825	0.116	56.129
M6H4	6M	4h	2.473	2.523	2.652	2.549	0.093	78.402
M8H4	8M	4h	2.557	2.348	2.529	2.478	0.114	76.201
M10H4	10M	4h	2.510	2.479	2.563	2.517	0.042	77.408
M1H6	1M	6h	1.025	1.076	1.130	1.077	0.053	33.113
M2H6	2M	6h	1.339	1.336	1.333	1.336	0.003	41.081
M4H6	4M	6h	2.369	2.247	2.507	2.375	0.130	73.024
M6H6	6M	6h	3.245	3.178	3.160	3.194	0.045	98.225
M8H6	8M	6h	3.191	3.187	3.087	3.155	0.058	97.020
M10H6	10M	6h	3.181	3.251	3.177	3.203	0.042	98.492

**Tabela 1. 2.** Resultado da análise espectrométrica de emissão atômica dos extratos aquosos dos ensaios de liberação do fertilizante 2.

Si (mol L <sup>-1</sup> )								K (mol L <sup>-1</sup> )							
Água								Água							
Tempo	R1	R2	R3	Média	Desvio Padrão	Liberação (%)	Desvio Padrão	Tempo	R1	R2	R3	Média	Desvio Padrão	Liberação (%)	Desvio Padrão
3h	38,0	36,4	37,4	37,3	0,8	1,7	0,0	3h	532,8	540,1	530,7	534,5	4,9	27,7	0,3
6h	41,2	41,1	40,4	40,9	0,5	1,9	0,0	6h	578,8	559,6	568,5	569,0	9,6	29,5	0,5
12h	41,9	40,5	42,5	41,6	1,0	1,9	0,0	12h	595,6	590,4	587,0	591,0	4,3	30,7	0,2
24h	42,0	43,6	41,9	42,5	1,0	1,9	0,0	24h	612,7	606,8	604,9	608,1	4,1	31,5	0,2
36h	43,4	45,2	42,8	43,8	1,2	2,0	0,1	36h	618,2	627,6	626,9	624,2	5,2	32,4	0,3
48h	44,5	46,2	43,5	44,7	1,3	2,0	0,1	48h	623,0	629,4	627,4	626,6	3,3	32,5	0,2
HCl								HCl							
Tempo	R1	R2	R3	Média	Desvio Padrão	Liberação (%)	Desvio Padrão	Tempo	R1	R2	R3	Média	Desvio Padrão	Liberação (%)	Desvio Padrão
3h	1018,6	1018,1	1016,9	1017,9	0,8	46,2	0,0	3h	1622,5	1631,5	1625,5	1626,5	4,6	84,4	0,2
6h	1027,2	1034,1	1032,3	1031,2	3,6	46,9	0,2	6h	1661,3	1659,7	1663,5	1661,5	1,9	86,2	0,1
12h	1055,2	1052,7	1052,5	1053,5	1,5	47,9	0,1	12h	1699,9	1692,9	1691,4	1694,8	4,6	87,9	0,2
24h	1106,0	1104,0	1106,2	1105,4	1,2	50,2	0,1	24h	1722,5	1715,9	1695,8	1711,4	13,9	88,8	0,7
36h	1119,3	1112,4	1116,5	1116,1	3,5	50,7	0,2	36h	1755,4	1759,9	1753,3	1756,2	3,4	91,1	0,2
48h	1146,5	1142,0	1144,0	1144,2	2,3	52,0	0,1	48h	1788,9	1806,8	1796,5	1797,4	9,0	93,2	0,5
Ac. Citrico								Ac. Citrico							
Tempo	R1	R2	R3	Média	Desvio Padrão	Liberação (%)	Desvio Padrão	Tempo	R1	R2	R3	Média	Erro	Liberação (%)	Desvio Padrão
3h	933,7	936,0	929,3	933,0	3,4	42,4	0,2	3h	1443,9	1446,6	1444,2	1444,9	1,5	75,0	0,1
6h	1062,9	1056,3	1058,4	1059,2	3,4	48,1	0,2	6h	1588,1	1598,7	1593,3	1593,4	5,3	82,7	0,3
12h	1066,9	1068,6	1065,9	1067,1	1,4	48,5	0,1	12h	1772,0	1765,6	1768,1	1768,6	3,2	91,7	0,2
24h	1101,7	1091,7	1109,0	1100,8	8,7	50,0	0,4	24h	1861,1	1875,6	1867,5	1868,1	7,3	96,9	0,4
36h	1120,2	1120,0	1116,6	1118,9	2,0	50,8	0,1	36h	1881,9	1889,9	1882,9	1884,9	4,3	97,8	0,2
48h	1120,5	1124,0	1123,8	1122,8	1,9	51,0	0,1	48h	1914,1	1924,3	1914,7	1917,7	5,7	99,5	0,3



**Tabela 1. 3.** Resultado da análise espectrométrica de emissão atômica dos extratos aquosos dos ensaios de liberação do fertilizante FERT4.

Si (mol L <sup>-1</sup> )							
Água							
Tempo	R1	R2	R3	Média	Desvio Padrão	Liberação (%)	Desvio Padrão
3h	14,6	11,4	11,5	12,5	1,8	1,8	0,3
6h	11,6	12,8	14,3	12,9	1,4	1,9	0,2
12h	15,3	14,5	15,2	15,0	0,5	2,2	0,1
24h	16,6	17,5	16,4	16,8	0,6	2,5	0,1
36h	17,3	17,5	16,4	17,1	0,6	2,5	0,1
48h	19,6	18,8	16,6	18,3	1,6	2,7	0,2
HCl							
Tempo	R1	R2	R3	Média	Desvio Padrão	Liberação (%)	Desvio Padrão
3h	367,6	378,4	324,4	356,8	28,6	39,8	3,2
6h	494,4	400,8	451,7	449,0	46,9	50,0	5,2
12h	481,6	504,8	422,8	469,7	42,3	52,3	4,7
24h	523,6	518,0	522,7	521,5	3,0	58,1	0,3
36h	522,9	534,1	518,5	525,2	8,0	58,5	0,9
48h	535,5	540,0	552,9	542,8	9,0	60,5	1,0
Ac, Citrico							
Tempo	R1	R2	R3	Média	Desvio Padrão	Liberação (%)	Desvio Padrão
3h	311,0	285,3	250,2	282,2	30,5	31,4	3,4
6h	349,2	293,4	287,6	310,1	34,0	34,5	3,8
12h	349,7	342,9	306,0	332,9	23,5	37,1	2,6
24h	372,6	349,7	314,6	345,6	29,2	38,5	3,3
36h	380,3	451,4	348,8	393,5	52,6	43,8	5,9
48h	521,6	543,6	538,5	534,5	11,5	59,6	1,3

K (mol L <sup>-1</sup> )							
Água							
Tempo	R1	R2	R3	Média	Desvio Padrão	Liberação (%)	Desvio Padrão
3h	1342,4	1277,4	1321,5	1313,8	33,2	72,1	1,8
6h	1280,4	1336,1	1376,2	1330,9	48,1	73,0	2,6
12h	1400,1	1410,6	1389,1	1399,9	10,7	76,8	0,6
24h	1431,7	1412,2	1459,9	1434,6	24,0	78,7	1,3
36h	1477,8	1468,0	1451,7	1465,8	13,2	80,5	0,7
48h	1584,7	1524,8	1505,1	1538,2	41,5	84,4	2,3
HCl							
Tempo	R1	R2	R3	Média	Desvio Padrão	Liberação (%)	Desvio Padrão
3h	2295,7	2303,6	2291,4	2296,9	6,2	94,6	0,3
6h	2245,6	2331,8	2326,5	2301,3	48,3	94,7	2,0
12h	2304,6	2348,3	2270,7	2307,9	38,9	95,0	1,6
24h	2419,7	2355,6	2342,6	2372,6	41,3	97,7	1,7
36h	2368,7	2400,2	2454,9	2407,9	43,6	99,1	1,8
48h	2451,7	2455,6	2407,9	2438,4	26,5	100,4	1,1
Ac, Citrico							
Tempo	R1	R2	R3	Média	Desvio Padrão	Liberação (%)	Desvio Padrão
3h	2260,3	2242,7	2329,2	2277,4	45,7	93,7	1,9
6h	2358,0	2272,5	2269,1	2299,9	50,4	94,7	2,1
12h	2228,5	2403,7	2344,3	2325,5	89,1	95,7	3,7
24h	2352,2	2300,7	2397,7	2350,2	48,6	96,7	2,0
36h	2317,2	2405,5	2435,0	2385,9	61,3	98,2	2,5
48h	2417,0	2403,0	2405,1	2408,4	7,6	99,1	0,3

**Tabela 1. 4.** Resultado da análise espectrométrica de emissão atômica dos extratos aquosos dos ensaios de liberação do fertilizante FERT5.

Si (mol L <sup>-1</sup> )								K (mol L <sup>-1</sup> )							
Água								Água							
Tempo	R1	R2	R3	Média	Desvio Padrão	Liberação (%)	Desvio Padrão	Tempo	R1	R2	R3	Média	Desvio Padrão	Liberação (%)	Desvio Padrão
3h	14,0	12,7	13,9	13,5	0,7	2,0	0,1	3h	1268,0	1254,5	1286,8	1269,8	16,2	69,7	0,9
6h	13,9	12,4	17,2	14,5	2,5	2,2	0,4	6h	1299,4	1232,4	1285,3	1272,3	35,3	69,8	1,9
12h	17,5	18,8	17,1	17,8	0,9	2,7	0,1	12h	1293,5	1294,9	1263,0	1283,8	18,0	70,5	1,0
24h	25,4	15,0	19,9	20,1	5,2	3,0	0,8	24h	1266,1	1314,8	1301,1	1294,0	25,1	71,0	1,4
36h	25,3	25,7	26,4	25,8	0,6	3,9	0,1	36h	1344,7	1324,6	1333,4	1334,3	10,1	73,2	0,6
48h	25,8	28,4	29,0	27,7	1,7	4,1	0,3	48h	1341,6	1330,9	1337,8	1336,8	5,4	73,4	0,3
HCl								HCl							
Tempo	R1	R2	R3	Média	Desvio Padrão	Liberação (%)	Desvio Padrão	Tempo	R1	R2	R3	Média	Desvio Padrão	Liberação (%)	Desvio Padrão
3h	261,1	251,3	284,2	265,5	16,9	30,0	1,9	3h	2233,1	2141,2	2178,0	2184,1	46,2	89,9	1,9
6h	279,3	277,9	294,7	284,0	9,3	32,1	1,1	6h	2198,6	2155,1	2227,6	2193,8	36,5	90,3	1,5
12h	301,0	315,7	299,6	305,4	8,9	34,5	1,0	12h	2244,8	2250,0	2173,3	2222,7	42,9	91,5	1,8
24h	309,4	333,2	318,5	320,4	12,0	36,2	1,4	24h	2224,3	2216,3	2249,5	2230,1	17,3	91,8	0,7
36h	310,8	333,2	325,5	323,2	11,4	36,5	1,3	36h	2265,3	2233,5	2201,8	2233,5	31,7	91,9	1,3
48h	342,3	375,2	356,3	357,9	16,5	40,5	1,9	48h	2329,3	2180,8	2292,6	2267,6	77,4	93,3	3,2
Ac. Citrico								Ac. Citrico							
Tempo	R1	R2	R3	Média	Desvio Padrão	Liberação (%)	Desvio Padrão	Tempo	R1	R2	R3	Média	Erro	Liberação (%)	Desvio Padrão
3h	247,5	279,5	234,9	254,0	23,0	28,7	2,6	3h	2191,9	2175,4	2152,5	2173,3	19,8	89,5	0,8
6h	272,7	299,7	218,3	263,6	41,5	29,8	4,7	6h	2168,8	2268,9	2205,8	2214,5	50,6	91,2	2,1
12h	250,2	321,8	271,4	281,1	36,8	31,8	4,2	12h	2165,6	2245,9	2252,4	2221,3	48,4	91,4	2,0
24h	251,6	346,1	318,6	305,4	48,6	34,5	5,5	24h	2264,1	2235,4	2185,1	2228,2	40,0	91,7	1,7
36h	306,9	276,3	365,0	316,1	45,0	35,7	5,1	36h	2299,5	2241,3	2163,5	2234,8	68,2	92,0	2,8
48h	273,6	407,3	275,9	318,9	76,5	36,0	8,6	48h	2233,8	2400,4	2283,8	2306,0	85,5	94,9	3,5

**Tabela 1. 5.** Resultado da análise espectrométrica de emissão atômica dos extratos aquosos dos ensaios de liberação do fertilizante FERT7.

Si (mol L <sup>-1</sup> )								K (mol L <sup>-1</sup> )							
Água								Água							
Tempo	R1	R2	R3	Média	Desvio Padrão	Liberação (%)	Desvio Padrão	Tempo	R1	R2	R3	Média	Desvio Padrão	Liberação (%)	Desvio Padrão
3h	18,0	18,1	18,4	18,2	0,2	3,3	0,0	3h	809,4	814,5	826,9	816,9	9,0	61,0	0,7
6h	18,6	18,7	19,0	18,8	0,3	3,4	0,0	6h	835,3	839,9	856,8	844,0	11,4	63,0	0,8
12h	19,8	20,0	20,2	20,0	0,2	3,7	0,0	12h	888,9	899,5	908,7	899,0	9,9	67,1	0,7
24h	20,4	20,8	20,9	20,7	0,3	3,8	0,1	24h	917,0	937,7	942,1	932,3	13,4	69,6	1,0
36h	21,2	21,3	21,3	21,3	0,1	3,9	0,0	36h	952,7	956,5	959,6	956,3	3,4	71,4	0,3
48h	21,6	21,6	22,2	21,8	0,3	4,0	0,1	48h	972,7	973,5	997,1	981,1	13,9	73,3	1,0
HCl								HCl							
Tempo	R1	R2	R3	Média	Desvio Padrão	Liberação (%)	Desvio Padrão	Tempo	R1	R2	R3	Média	Desvio Padrão	Liberação (%)	Desvio Padrão
3h	274,9	286,2	287,4	282,8	6,9	38,9	0,9	3h	1730,7	1731,7	1732,4	1731,6	0,8	96,9	0,0
6h	289,1	291,5	293,0	291,2	2,0	40,0	0,3	6h	1732,9	1735,4	1738,5	1735,6	2,8	97,2	0,2
12h	296,9	300,8	303,3	300,3	3,2	41,3	0,4	12h	1739,9	1741,4	1741,4	1740,9	0,9	97,5	0,0
24h	304,6	306,0	306,1	305,6	0,8	42,0	0,1	24h	1742,8	1743,4	1745,0	1743,7	1,1	97,6	0,1
36h	309,3	312,9	313,0	311,7	2,1	42,8	0,3	36h	1745,7	1745,8	1746,5	1746,0	0,4	97,7	0,0
48h	327,7	346,1	367,1	346,9	19,7	47,7	2,7	48h	1746,5	1747,8	1748,7	1747,7	1,1	97,8	0,1
Ac. Citrico								Ac. Citrico							
Tempo	R1	R2	R3	Média	Desvio Padrão	Liberação (%)	Desvio Padrão	Tempo	R1	R2	R3	Média	Erro	Liberação (%)	Desvio Padrão
3h	346,1	346,3	346,5	346,3	0,2	47,6	0,0	3h	1249,8	1300,9	1306,2	1285,6	31,2	72,0	1,7
6h	346,6	347,1	347,7	347,1	0,6	47,7	0,1	6h	1313,9	1325,0	1331,7	1323,5	9,0	74,1	0,5
12h	348,0	348,3	348,3	348,2	0,2	47,8	0,0	12h	1349,8	1367,2	1378,6	1365,2	14,5	76,4	0,8
24h	348,6	348,7	349,0	348,7	0,2	47,9	0,0	24h	1384,7	1390,8	1391,5	1389,0	3,8	77,8	0,2
36h	349,1	349,2	349,3	349,2	0,1	48,0	0,0	36h	1406,0	1422,4	1422,5	1417,0	9,5	79,3	0,5
48h	349,3	349,6	349,7	349,5	0,2	48,0	0,0	48h	1489,4	1573,0	1668,6	1577,0	89,7	88,3	5,0

